ZEITSCHRIFT

FÜR

PHYSIKALISCHE CHEMIE

STÖCHIOMETRIE UND VERWANDTSCHAFTSLEHRE

BEGRÜNDET VON

WILH. OSTWALD UND J. H. VAN'T HOFF

HERAUSGEGEBEN VON

M. BODENSTEIN UND C. DRUCKER

108. BAND, 1./2. HEFT

MIT [illegible] FIGUREN UND 22 SCHLIFFBILDERN IM TEXT
UND 1 TAFEL



LEIPZIG
AKADEMISCHE VERLAGSGESELLSCHAFT M. B. H.
1924

Ausgegeben am 31. Januar 1924
Printed in Germany

Inhalt.

Bücherschau.

Untersuchungen binärer und ternärer Molybdänlegierungen.

Forschungsarbeiten 10.

Von

Dreibholz.

(Mit 25 Figuren und 22 Schliffbildern im Text.)

(Eingegangen am 28. 4. 23.)

Nachdem die deutsche Metallindustrie nach dem unglücklichen Ausgang des Krieges fast ganz abgeschnitten ist von der Einfuhr fremder Erze, ist es nunmehr ihre vornehmste Pflicht, an der Veredelung der Metalle zu arbeiten; denn nur durch Qualitätsarbeit vermag die deutsche Industrie sich den Weltmarkt zurückzuerobern.

Als während des Krieges infolge der Beschlagnahme des Wolframs die Molybdändrehstähle immer mehr in Gebrauch genommen werden mussten, setzte naturgemäss zu gleicher Zeit eine sprunghafte Zunahme der Molybdänerzförderung ein. Als aber nach dem Krieg der Industrie wieder eine genügende Menge Wolfram zur Verfügung stand, teils aus Heeresbeständen, teils auch infolge wachsender Einfuhr, so war mit diesem Augenblick eine Überproduktion an Molybdän die notwendige Folge.

Da lag es nun nahe, Untersuchungen anzustellen über die Legierbarkeit des Molybdäns mit besonderer Rücksicht auf seinen veredelnden Einfluss.

Sieht man die Literatur durch, so findet man, dass das Anwendungsgebiet des Molybdäns in der Legierungstechnik ein sehr kleines ist. Abgesehen von den Molybdändrehstählen, welche einen wechselnden Gehalt von Molybdän bis zu 10% aufweisen, handelt es sich nur um wenige patentamtlich geschützte Speziallegierungen.

So setzt Schirmeister zu seinen Aluminium-Kobaltlegierungen 0·6 bis 1% Molybdän hinzu, um das Gefüge der *Al-Co*-Legierungen zu verfeinern und die Festigkeit zu erhöhen (D. R. P. 242313). R. Reinglass erwähnt, dass *Mo-Ni*-Legierungen mit 50 bis 78% *Mo* zur Darstellung des Molybdän-Nickelstahles Verwendung finden. W. und R. Borchers setzen zu ihren *Ni-Cr-Ag*-Legierungen bis zu 5% *Mo* hinzu unter gleichzeitiger Verringerung des Silbergehaltes bis unter 0·3%. Die Säurebeständigkeit wird durch diesen *Mo*-Zusatz bedeutend erhöht (Zusatz P. D. R. P. 265328). Nach Haynes ergeben *Co-Cr*-Legierungen mit einem Zusatz bis zu 25% *Mo* ein vorzügliches Material für Holzschneideinstrumente; eine Legierung aus 55% *Co*, 15% *Cr*, 25% *W* und 5% *Mo* soll einen guten Schnelldrehstahl geben. Diese Legierungen sind geschützt unter U. S. P. 1057473 und 1057828. Die deutsche Gasglühlicht-Gesellschaft, Berlin, liess sich unter D. R. P. 174221 Legierungen des Osmiums mit den Metallen der *Co*-Gruppe, *Cr*, *Mo* und *W* als Lichtkörper für elektrische Glühlampen schützen. Diese Legierungen sind jedoch vollkommen vom Markt verschwunden, nachdem es gelang, das Wolfram zu feinen Drähten auszuziehen. In einer unlängst veröffentlichten Arbeit untersuchte H. Reimann[1]) den Einfluss geringer Mengen Molybdäns auf Aluminium und *Al*-Legierungen, kommt aber zu dem Ergebnis, dass eine Verbesserung des Aluminiums und seiner Legierungen durch Molybdän nicht erreicht werden kann.

Um eine Übersicht über die Verwendung des Molybdäns als Legierungsmetall zu erhalten, ist es notwendig, systematisch vorzugehen. Im folgenden sollen die binären Legierungen des Molybdäns mit Kupfer, Silber, Gold, Platin, Nickel, Kobalt und daran anschliessend die ternären Legierungen Kupfer-Molybdän-Nickel und Kupfer-Molybdän-Kobalt untersucht werden.

Das binäre System Kupfer-Molybdän.

In der Literatur sind Versuche, *Cu* mit *Mo* zu legieren, nur von Smith und Hamilton (1901) bekannt. Smith und Hamilton schmolzen metallisches *Cu* und metallisches *Mo* im elektrischen Ofen ein. Über die Art des Ofens geben sie keine Angaben. Als Endprodukt erhielten sie eine grau-rote Legierung, welche härter war als reines *Cu* von folgender Zusammensetzung: *Cu* 78·53%, *Mo* 8·53%, *Fe* 2·71%, *C* 2·42%, Gangart 8·02%.

Eine *Cu-Mo*-Legierung mit rund 13% Verunreinigungen kann aber nicht mehr als eine reine *Cu-Mo*-Legierung angesprochen werden;

[1]) Zeitschr. f. Metallkunde.

diese Mitteilung ist deswegen für eine Beurteilung, ob sich *Mo* mit *Cu* legieren lässt, vollkommen wertlos. Weitere Versuche über die Legierungsmöglichkeit von *Cu* mit *Mo* liegen nicht vor.

Ein von mir angestellter Versuch, *Mo* und *Cu* bei Temperaturen bis 1600° zu legieren, ergab ein vollkommen negatives Resultat.

Als Ausgangsmaterial lagen Elektrolytkupfer und reinstes *Mo* in Pulverform mit nur Spuren von *Fe* als Verunreinigung vor. In dem von mir erschmolzenen *Cu*-Regulus war weder durch metallographische noch durch analytische Methoden eine Spur von *Mo* nachzuweisen.

Ein zweiter Versuch, der im Lichtbogen ausgeführt wurde, zeitigte dasselbe Ergebnis. Wie später gezeigt werden wird, nähert sich die Mischungslücke im ternären System *Mo-Ni-Cu* immer mehr dem reinen *Cu*, so dass sie praktisch im reinen *Cu* endet. Wenn auch hier die Verhältnisse ganz anders liegen als in dem binären System, so zeigt jedoch der Verlauf der Mischungslücke, dass mit sinkendem *Ni*-Gehalt auch der *Mo*-Gehalt sinkt.

Die Firma Th. Goldschmidt, Essen, hat zwar vorübergehend eine *Mo-Cu*-Legierung mit etwa 10% *Mo* hergestellt. Die tropfen- und schlierenförmigen *Mo*-Ausscheidungen, welche ohne erkennbare Gesetzmässigkeit im *Cu* schwimmen, zeigen aber weder die typische Form der Primärkristalle noch eine deutlich regelmässig ausgebildete zweite Schicht, so dass es sich hier nicht handelt um eine Legierung im strengsten Sinne des Wortes, sondern nur um eine zufällige Emulsion, wie aus nachfolgendem Schliffbild zu erkennen ist (Schliffbild 1).

Zur Herstellung der ersten *Mo*-Stäbe für die Glühlampenfabrikation wurde durch Zusammensintern von einem Gemisch von *Mo*- und *Cu*-Pulver ein Material erhalten, welches sich leicht verarbeiten liess. Da aber das *Cu* durch Ausseigern fast vollständig und ferner durch Erhitzen auf höhere Temperaturen in der Wasserstoffatmosphäre durch Verdampfen quantitativ entfernt werden konnte, scheint es sich hier um eine ähnliche „Legierung“ wie die von Th. Goldschmidt hergestellte zu handeln, nur dass in diesem Fall der *Mo*-Gehalt den des *Cu* bedeutend übertrifft. Auch beweist die Art der Herstellung nichts bezüglich flüssiger Mischbarkeit oder Lösbarkeit. Genauere Angaben konnten, da diese Versuche in der Literatur nicht veröffentlicht sind, nicht erhalten werden.

Fasst man diese Ergebnisse zusammen, so ergibt sich, dass das *Cu* mit Sicherheit kein *Mo*, das *Mo* mit grosser Wahrscheinlichkeit kein *Cu* zu lösen vermag. Demnach muss im *Cu-Mo*-Diagramm eine ununterbrochene Mischungslücke, wie solche bei dem System *Fe-Bi*

bereits bekannt ist, als wahrscheinlich angenommen werden. Der Schmelzpunkt des Kupfers wird weder durch Zusatz von Molybdän erhöht, noch der des Molybdäns durch Zusatz von Kupfer erniedrigt. Nach diesen Gesichtspunkten ist das folgende Diagramm entworfen worden (Fig. 1).

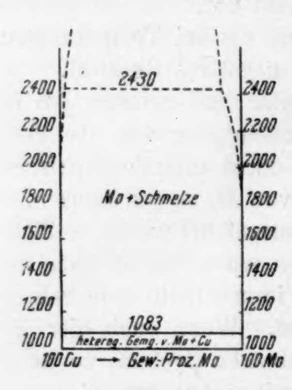


Fig. 1.

Das binäre System Silber-Molybdän.

Aus dem passiven Verhalten des Silbers gegenüber den Metallen mit hohem Schmelzpunkt (*Mn*, *Ni*, *Co*, *Fe*, *Cr*) ist zu erwarten, dass das Silber diese Tendenz auch gegenüber Molybdän zeigen wird. Angaben in der Literatur über *Ag*-*Mo*-Legierungen fehlen vollständig. Eine von mir ausgeführte Schmelze bestätigte diese Vermutungen.

Es wurde reines Silber in Pulverform mit 5% *Mo*-Pulver gemischt und im elektrischen Kohlegriesofen eingeschmolzen. Nachdem das Silber niedergeschmolzen war, liess sich auf dessen Oberfläche schwimmend einwandfrei das *Mo*-Pulver erkennen. Die Temperatur wurde nun allmählich gesteigert bis etwa 1600°. Bei 1500° begann das *Mo* sich zu lösen, so dass bei 1600° eine Schmelze mit vollkommen blanker Oberfläche resultierte. Beim Abkühlen schien kurz nach dem Abstellen des Stromes das gelöste *Mo* wieder zu erstarren; die Oberfläche der Schmelze wurde fast momentan blind und fest.

Der angeschliffene und polierte Regulus zeigte das in Schliffbild 2 wiedergegebene Aussehen.

In *Mo*-freiem Silber schwimmen *Mo*-Tröpfchen zu Nestern zusammengeballt. Das ausgeschiedene *Mo* zeigt zwar nicht die Dendritenform, welche für die aus dem Schmelzfluss auskristallisierten Reinmetalle typisch sind, sondern tritt nur in abgerundeten Kristallformen auf. Diese Erscheinung haben auch Raydt und Tammann (1914) bei ihren hoch *Mo*-haltigen *Co*-Legierungen beobachtet.

Dieser Versuch lehrt, dass Silber in festem Zustande kein *Mo*, im flüssigen Zustande bei einer Temperatur von etwa 1600° jedoch mindestens 5% *Mo* zu lösen vermag.

Das binäre System Gold-Molybdän.

Literaturangaben über Versuche Gold mit Molybdän zu legieren, liegen nicht vor.

Reinstes Gold wurde mit 5% Molybdän in Pulverform unter Wasserstoff in einem Porzellantiegel eingeschmolzen, eine halbe Stunde bei 1500° erhitzt und mit einem Porzellanrohr wiederholt umgerührt. Nach dem Erkalten zeigte sich, dass das Molybdän teils am Boden angesintert war, teils oben auf dem Gold schwamm. Eine Einwirkung hatte scheinbar nicht stattgefunden.

Beim Anschleifen des Regulus ergab sich, dass das Gold an einer kleinen Stelle, die sehr blasig war, geringe Mengen *Mo* eingeschlossen hielt.

Im Schliffbild 3 erscheinen die hellblauen, abgerundeten *Mo*-Kristallite weiss, das gelbe Gold dunkel. Die tiefdunklen Stellen sind Löcher.

Der Versuch zeigt, dass das Gold wohl bei hohen Temperaturen Molybdän zu lösen vermag; beim Erstarren wird das Molybdän jedoch wieder ausgeschieden.

Dass ein *Mo*-Einschluss sich nur an einer Stelle fand, lässt sich durch eine lokale Temperatursteigerung erklären.

Das binäre System Platin-Molybdän.

In der Literatur werden Legierungen von Platin mit Molybdän nur von Barus (1888) erwähnt. Genaue Angaben über die Herstellung der Legierungen und über ihre Zusammensetzung gibt er nicht.

Aus seinen Angaben über die spezifischen Gewichte, den spezifischen Widerstand und Temp.-Koeffizient seiner *Pt-Mo*-Legierungen schliesst W. Guertler in seinem Handbuch auf ihre prozentuale Zusammensetzung und Konstitution. „Aus den Mitteilungen über die Leitfähigkeit und Temp.-Koeffizienten der Legierungen des Platins mit Molybdän, welche nach den mitgeteilten spezifischen Gewichten etwa 8% *Mo* enthalten haben müssen, lässt sich schliessen, dass diese drei Legierungen eine homogene feste Lösung von *Mo* und *Pt* bildeten.“ Die Unterschiede in den Zahlenangaben von Barus sind aber so gering, dass ich es für gewagt halte, aus diesen Angaben Rückschlüsse auf die Konstitution der Legierungen zu ziehen.

	Spez. Gew.	Spez. Widst.	α_0^{100}
		12	2·90
Pt . . .	21·31	13·3	2·52
		14·9	2·30
Leg. 1 . .	21·26	16	2·13
Leg. 2 . .	21·26	19	1·76
Leg. 3 . .	21·30	16·4	2·06

Da Platin und ebenfalls Molybdän einen sehr hohen Schmelzpunkt haben und andererseits das Platin eine grosse Neigung zeigt, sich mit anderen Metallen zu legieren, schien es aussichtsreich, Versuche über die Legierbarkeit des Platins mit Molybdän anzustellen.

Falls das Platin Molybdän in fester Lösung aufnimmt, musste es gelingen, durch Diffusion eine Legierung herzustellen. Es wurde folgende Versuchsanordnung gewählt:

In einer Röhre aus Jenaer Hartglas von 2 cm Durchmesser und einer Länge von 20 cm wurden Messingelektroden eingeführt, welche an den Enden aufgebohrt waren zur Befestigung des 5 cm langen Versuchsdrahtes. Abgedichtet wurde das Rohr durch zwei Korkstopfen, welche noch je mit einer Durchbohrung für Ein- und Austritt von Wasserstoff versehen waren. Die Versuchsanordnung ist aus Fig. 2 ersichtlich.

Fig. 2.

Der Platindraht wurde mit MoO_3, welches durch Anfeuchten mit Wasser plastisch gemacht war, überzogen, und durch einen elektrischen Strom geheizt. Die Temperatur wurde zunächst niedrig gehalten, um das MoO_3 zu MoO_2 zu reduzieren. Dann wurde die Temperatur nach und nach bis zur hellen Weissglut gesteigert und auf dieser Temperatur 5 Stunden gelassen. Nach Verlauf dieser Zeit wurde noch mehr Strom eingeschaltet, bis der Platindraht durchschmolz.

Das MoO_3 war vollkommen zu *Mo* reduziert, welches fest am Platin haftete. Schliffbilder von einem nicht geschmolzenen Drahtstück sowohl als von einem zur Kugel geschmolzenen Drahtende zeigten keinerlei Merkmale, dass das Platin Molybdän aufgenommen hatte. Die Begrenzungslinien waren scharf und liessen keinerlei Übergänge erkennen. Geätzt wurde durch Anlassen auf 500, wobei *Mo* mattgrau anläuft.

Da scheinbar nach dieser Versuchsanordnung nicht zum Ziel zu kommen war, wurde folgende Anordnung getroffen:

Zwei an einem Ende zugespitzte Molybdändrähte von 2 mm Durchmesser wurden mit ihren spitzen Enden in einem kleinen Platinregulus eingeschmolzen und unter Wasserstoff durch einen elektrischen Strom erhitzt (vgl. Fig. 3).

Da der zur Verfügung stehende Strom sich nicht in kleinen

Grenzen regulieren liess, begann das Molybdän an den zugespitzten Enden bald zu fliessen; es bildete sich ein Flammenbogen, der weiteres *Mo* abschmolz, so dass ein grosser Tropfen geschmolzenen Molybdäns auf das flüssige Platin fiel.

Der so erhaltene Platin-Molybdänregulus war blank, hart und spröde, so dass er sich nicht sägen liess. Durch Bearbeiten mit einem Meissel sprang er in der Mitte durch.

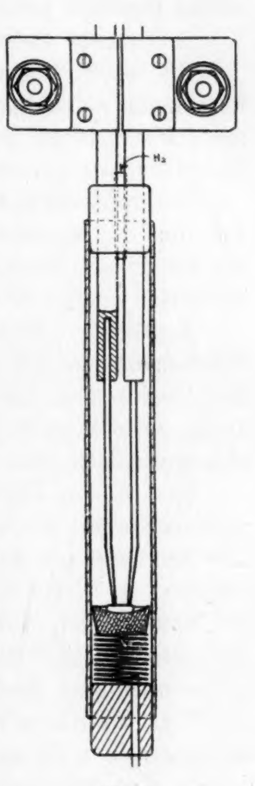


Fig. 3.

Das Schliffbild zeigte, dass die grössere Menge des Platins sich unten, das Molybdän sich oben angesammelt hatte. Da das Platin, wie der Bruch zeigte, sehr spröde geworden war, musste es Molybdän aufgenommen haben. Zur Erzielung einer einheitlichen Legierung wurde die eine Hälfte des erschmolzenen Regulusses im Knallgasgebläse auf einem Tonerdeblock umgeschmolzen. Die sich dabei entwickelnden weissen Dämpfe liessen erkennen, dass ein grosser Teil des Molybdäns verbrannte.

Nach gutem Durchschmelzen zeigte der blanke, harte und spröde Regulus im Schliffbild nach dem Anlassen vollkommen einheitliche Struktur, scharf begrenzte Platinkristallite, welche gleichmässig durchsetzt waren von wiederausgeschiedenem *Mo* in Tröpfchenstruktur. Da das ausgeschiedene *Mo* über das ganze Bild gleichmässig verteilt war, ist nur anzunehmen, dass es sich um eine nachträgliche Ausscheidung von bei höheren Temperaturen gelöst gewesenen Molybdäns handelt. Der Bruch dieser Legierung war grobkörnig und grau. Eine Analyse ergab folgende Werte:

Pt 84%,
Mo 15·8%.

Um den Einfluss des Molybdäns bei wenigen Prozent auf Platin festzustellen, wurden 1·2 g Platin mit 0·55 g der 16%igen Legierung im Knallgasgebläse zusammengeschmolzen. Hierbei brannte wieder ein Teil des Molybdäns aus, so dass schliesslich ein Regulus von rund 97% Platin erhalten wurde. Diese Legierung war weich und hatte vollkommen das Aussehen von reinem Platin.

Das Schliffbild zeigte jedoch dieselbe Struktur wie die 10%ige Legierung, nur waren die Molybdänausscheidungen feiner.

Schliffbild 4 gibt eine Stelle wieder, wo neben feinen Ausscheidungen sich eine Anhäufung von Molybdän zeigt. Hier ist das *Mo* neben kugeliger auch in stengeliger Form ausgeschieden.

Aus diesen Untersuchungen folgt:

Mo legiert sich sehr reichlich mit Platin und zwar mit mindestens weit mehr als 16%; denn beim Umschmelzen hatte der *Pt*-Regulus noch *Mo* verloren und war in seinem oberen Teil noch weit molybdänreicher als seinem Durchschnittsgehalt entsprach.

Während der Abkühlung bis auf Zimmertemperatur wird ein grosser Teil des in Mischkristallen enthaltenen *Mo*s wieder ausgeschieden. Wieviel in den Mischkristallen zurückbleibt, liess sich nicht feststellen, jedenfalls weniger als 2%.

Mindestens diese selben 16% werden auch in der Nähe des Schmelzpunktes des Platins unter Mischkristallbildung aufgenommen; denn anderenfalls hätte sich ein Teil des *Mo*s in solchen Formen vorfinden müssen, wie sie für die Ausscheidung aus dem Schmelzfluss charakteristisch sind.

Das in den *Pt*-Kristallen gelöst zurückbleibende, sowie das ausgeschiedene *Mo* machen das Platin härter und spröder.

Der Umstand, dass die *Mo*-Ausscheidungen nicht die *Pt*-Kristallite umgeben (z. B. als Eutektikum), sondern in den Platinkristallen eingeschlossen sind, bietet die Möglichkeit, das *Pt* mit *Mo* zu strecken, ohne die Säurefestigkeit der Legierung zu erniedrigen, da die im *Pt* eingeschlossenen *Mo*-Teilchen gegen Säureangriff geschützt sind.

Was die Säurefestigkeit zunächst gegen Königswasser anbetrifft, welches selber *Pt* zu lösen vermag und mit *Mo* stürmisch reagiert, konnte eine Schutzwirkung nicht erwartet werden. Ein Versuch mit einer ausgewalzten *Pt-Mo*-Folie zeigte dann auch, dass die Legierung mit 3% *Mo* sich infolge der Bildung lokaler Elemente doppelt so schnell löste wie chemisch reines Platin. Dagegen zeigte die mit Königswasser behandelte Legierung nach längerem Auskochen mit Salpetersäure keinen Gewichtsverlust mehr. Dass noch *Mo* in der Legierung vorhanden war, konnte qualitativ einwandfrei nachgewiesen werden.

Das binäre System Nickel-Molybdän.

Sargent (1900) gibt als erster in der Literatur einige Angaben über *Ni-Mo*-Legierungen.

Durch Zusammenschmelzen der Oxyde mit Kohle im elektrischen Ofen erhielt er drei Legierungen:

1. *Mo*	17·7 %,	2. *Mo*	65·1 %,	3. *Mo*	42·48 %,
Ni	80·93 %,	*Ni*	34·72 %,	*Ni*	50·2 %,
C	1·63 %,	*C*	—	*C*	3·05 %.

Alle Legierungen waren unmagnetisch; die Legierungen 1 und 3 waren hart und spröde im Gegensatz zu 2, welche weich und leicht bearbeitbar war.

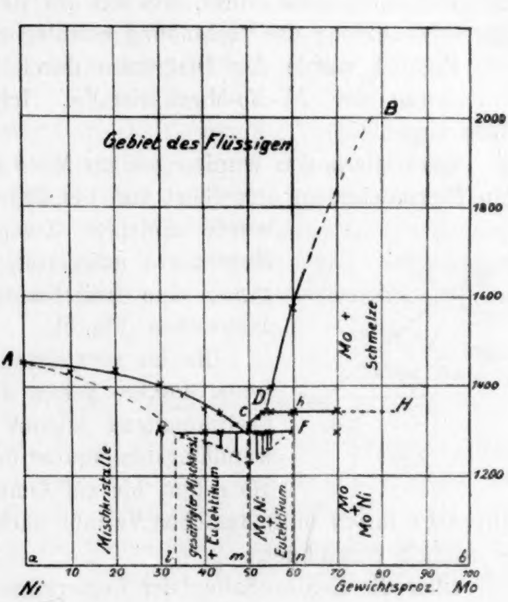


Fig. 4.

Seitdem ist nur eine Arbeit von Baar (1911) erschienen. Baar gibt bei der Darstellung der Legierungen an, dass *Mo* sich in *Ni* bei 1500 bis 1600° selbst bei sehr langem Erhitzen nicht vollständig löste. Ich konnte dagegen feststellen, dass *Mo* sich schon unterhalb dieser Temperaturen leicht löste, wenn es in Pulverform eingeführt wird; auch bei stark vorgesintertem Material konnte ich eine schlechte Löslichkeit nicht bestätigen. Da Baar bei seinen Versuchen ein aluminothermisch hergestelltes *Mo*-Präparat verwandte, ist es immerhin möglich, dass die grosse Kompaktheit des aus dem Schmelzfluss erstarrten Molybdäns stark verzögernd auf seine Löslichkeit im Nickel wirkt.

Eine stark ins Gewicht fallende Oxydation trat bei meinen Versuchen nicht ein. Die Schmelzverluste schwankten nur zwischen 0·1 und 0·4 %. Nach dem völligen Abkühlen unter einem kräftigen Wasserstoffstrom waren die Reguli frei von Oxyden. Geringe Mengen hatten sich mit der Kieselsäure des Tiegels verschlackt; diese Schlacke sass stets am Rande des Tiegels.

Baar legte das in Fig. 4 wiedergegebene Diagramm fest.

Danach nimmt Nickel bei sinkendem Schmelzpunkt bis zu 33 % *Mo* in fester Lösung auf. Homogenisierungsversuche wurden jedoch nicht ausgeführt. Ein Eutektikum liegt bei 49·7 % *Mo* und erstarrt bei 1300°. Auf der anderen Seite reicht die Eutektikale bis zu der Verbindung Mo_1Ni_1, welche sich bei 1345° aus primär ausgeschiedenen *Mo*-Kristallen und Schmelze peritektisch bildet.

Der eutektische Punkt, den ich um 10° höher fand und die peritektische Bildung der Verbindung konnten bestätigt werden.

Ergänzt wurde das Diagramm durch Bestimmung der Umwandlungskurve der *Ni-Mo*-Mischkristalle. Ich schlug dabei folgenden Weg ein:

Die Legierungen wurden bis zur Mitte angebohrt, in das Bohrloch ein Thermoelement eingeführt und bis 400° erwärmt. Beim Abkühlen wurde diejenige Temperatur als ein Punkt der Majorkurve aufgefasst, bei der die Legierung begann, eine freischwingende Magnetnadel gerade anzuziehen (Fig. 5).

Fig. 5.

Die im vorstehenden Teildiagramm eingetragenen Punkte geben die Mittelwerte von je vier Bestimmungen wieder. Danach sinkt die Umwandlungstemperatur bei einer Legierung mit 18 % *Mo* schon bis auf Zimmertemperatur. Die Minorkurve ist ihrem mutmasslichen Verlauf nach eingetragen und deswegen gestrichelt gezeichnet.

Über die Eigenschaften der Legierungen wird von Baar nur mitgeteilt, dass die *Mo*-haltigen *Ni*-Kristalle von heisser Pikrinsäure um so leichter angegriffen werden, je grösser ihr Gehalt an *Mo* ist.

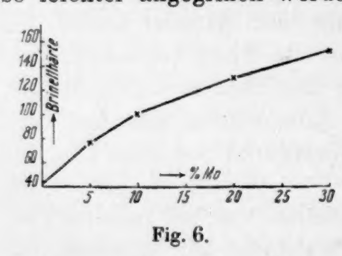


Fig. 6.

An einigen Schmelzen wurde festgestellt, dass die Legierungen innerhalb der Grenze der festen Lösungen mit zunehmendem *Mo*-Gehalt härter werden, ohne spröde zu sein. Nickel lässt sich durch *Mo* härten; eine Tatsache, die auch in der Praxis teilweise bekannt, aber bisher in der Literatur noch an keiner Stelle klar zum Ausdruck gebracht worden ist. Das Eutektikum ist so spröde, dass es mit dem Hammer leicht zerschlagen werden kann. Fig. 6 gibt die von mir ermittelten Brinellhärten wieder von Legierungen bis zu 30 % *Mo*.

Danach ist eine 20 %ige *Mo-Ni*-Legierung bereits dreimal so hart

wie reines Nickel. Im übrigen zeigt die Kurve die Form, welche für Mischkristalle typisch ist.

Legierungen unter 20 % *Mo* waren nicht spröde. Vergleicht man hiermit die von Sargent mitgeteilten Eigenschaften seiner dargestellten Legierungen, so lässt sich besonders bei der Legierung 1 der schädliche Einfluss geringer Kohlenstoffmengen erkennen; dass dagegen eine Legierung mit 65 % *Mo* von Sargent noch als weich und bearbeitbar angesprochen ist, muss auf einem Irrtum beruhen, da die intermetallische Verbindung, welche äusserst hart und spröde ist, bei etwa 60 % *Mo* liegt.

Durch Ätzversuche wurde festgestellt, dass die Verbindung Mo_1Ni_1 durch Salpetersäure nicht, durch Ferricyankali mit Natronlauge im Verhältnis 2 : 1 dunkel angeätzt wird; dagegen werden die *Mo-Ni*-Mischkristalle ebenso wie auch die *Cu-Ni*-Mischkristalle durch Salpetersäure angegriffen, nicht aber von Ferricyankali-Natronlauge. Diese Ätzmethoden wurden im Verlauf späterer Untersuchungen mit Erfolg angewendet.

Das binäre System Kobalt-Molybdän.

Wie die *Ni-Mo*-Legierungen, so wurden auch von Sargent (1901) zuerst *Co-Mo*-Legierungen dargestellt durch Zusammenschmelzen der Oxyde mit Kohle im elektrischen Ofen. Er erhielt Legierungen von 18 bis 50 % *Mo*, von denen die *Co*-reichen stark, die *Mo*-reichen nur schwach magnetisierbar waren. Über ihre mechanischen Eigenschaften gibt er folgendes an:

Legierung mit 17·06 % *Mo* hart und zähe,
„ „ 35·64 % *Mo* und 1·79 % *C* hart und brüchig,
„ „ 47·1 % *Mo* hart und leicht pulverisierbar,
„ „ 49·47 % *Mo* hart und spröde,
„ „ 54·57 % *Mo* ebenfalls hart und spröde.

Diese Angaben werden ausführlich ergänzt durch eine Arbeit von Raydt und Tammann (1913), welche nachfolgendes Diagramm aufstellten (Fig. 7).

Danach vermag Kobalt bei sinkendem Schmelzpunkt bis 28 % *Mo* in fester Lösung aufzunehmen. Bei 37 % *Mo* erstarrt ein Eutektikum bei einer Temperatur von 1335°. Nach der *Mo*-Seite reicht die Eutektikale bis zur Verbindung Co_1Mo_1, welche sich bei 61·8 % aus primären *Mo*-Kristallen und Schmelze peritektisch bildet. Diese Verbindung zeichnet sich dadurch aus, dass sie in langen balkenförmigen Nadeln

kristallisiert. Primär ausgeschiedenes *Mo* trat in abgerundeten Kristalliten auf. Bemerkenswert ist die Angabe, dass mit wachsendem *Mo*-

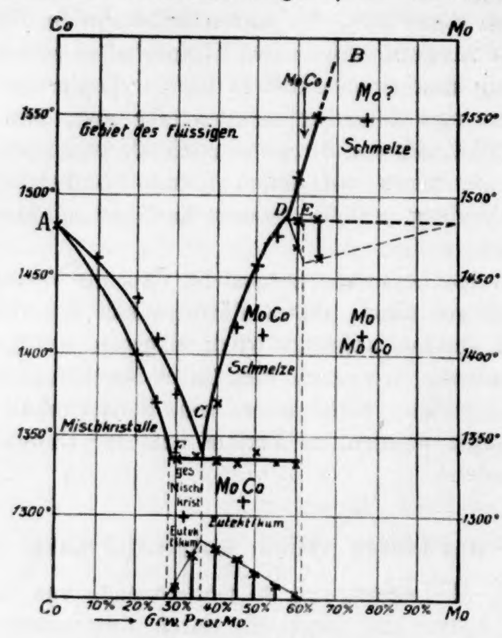


Fig. 7.

Gehalt die Angreifbarkeit durch Salpetersäure abnimmt. Nickel und Kobalt zeigen demnach ein fast gleiches Verhalten gegenüber Molybdän. Raydt und Tammann geben folgende Zusammenstellung:

	Gesättigte Mischkristalle	Eutektikum	Verbindung
Ni	33% *Mo*	49·5% *Mo*	Ni_1Mo_1 schmilzt unter Zersetzung
Cu	28% *Mo*	37% *Mo*	Co_1Mo_1 „ „ „

Das ternäre System Kupfer-Molybdän-Nickel.

Zur graphischen Darstellung des ternären Systems wurde das gleichseitige Dreieck benutzt mit der Seiteneinteilung in 100 Teile; die Temperaturen sind auf auf der Zeichenebene errichteten Senkrechten aufgetragen zu denken. Zur Darstellung gelangt die Vertikalprojektion der Liquidusfläche.

Zugrunde gelegt werden die binären Systeme *Ni-Mo*, siehe S. 9ff., *Cu-Mo*, siehe S. 4ff.; dem binären System Kupfer-Nickel wurden die

Untersuchungen von Tammann und Guertler zu grunde gelegt, welche feststellten, dass zwischen *Cu* und *Ni* in allen Verhältnissen feste Lösungen bestehen. Die Liquiduskurve verläuft fast gradlinig zwischen den Schmelzpunkten der beiden Metalle. Die Umwandlungskurve der *Cu-Ni*-Mischkristalle fällt rasch ab und sinkt schon bei etwa 50 bis 60% *Cu* unter Zimmertemperatur.

Wir haben es in diesem ternären System also mit drei Kristallphasen zu tun: *Mo*, der Verbindung Mo_1Ni_1 und den *Cu-Ni*-Mischkristallen. In allen Legierungen können daher höchstens nur diese drei Kristallarten auftreten.

An Hand der binären Schnitte lässt sich zunächst folgendes sagen:

Die Aufnahme von *Mo* in *Ni* in Form von fester Lösung muss durch Zusatz von *Cu* beeinflusst werden. Ob es sich hierbei um eine Abnahme oder eine Zunahme der Löslichkeit handelt, lässt sich von vornherein nicht bestimmen. Da aber *Cu* kein *Mo* zu lösen vermag, liegt die Vermutung nahe, dass die Löslichkeit abnimmt.

Wie die Schmelzpunkte des Nickels, so werden auch die der *Mo*-haltigen Mischkristalle durch Zusatz von *Cu* erniedrigt.

Die Eutektikale muss in einer Kurve, deren Verlauf nicht vorausgesagt werden kann, bis zum eutektischen Punkt *Cu-Mo* führen, der praktisch mit dem Schmelzpunkt des reinen Kupfers zusammenfällt; so erzeugt sie ein durchlaufendes Schmelzminimum.

Die Peritektikale ist in ihrem Verlauf nicht vorauszusehen.

Die Mischungslücke zwischen *Mo* und *Cu* wird sich durch Zusatz von Nickel schliessen, und zwar schneidet sie, wie später gezeigt werden wird, die Eutektikale. Dann wird die Liquidusfläche folgendes Aussehen erhalten:

Innerhalb der Mischungslücke wird die Liquidusfläche durch eine horizontal herabgleitende Gerade gebildet und fällt zunächst sehr steil ab, ähnlich wie der Kurvenast *BD* im binären System *Ni-Mo* (vgl. Fig. 4, S. 9), von dem sie nicht weit ab liegt, bis sie von der Peritektikalen geschnitten wird. Von dieser Schnittlinie aus senkt sie sich weiter bis zur Eutektikalen, wo sie ein Temperaturminimum erreicht. Da die Mischungslücke über die Eutektikale hinausgeht, so steigt sie wieder entsprechend der Fläche, welche durch die Liquiduskurven von *Ni-Cu* und *Ni-Mo* bis zum Eutektikum begrenzt wird, um sich in einem Punkt dieser Fläche zu schliessen.

Die übrigen Teile der Liquidusfläche werden in folgender Weise geschlossen:

Vom *Mo* aus senkt sich eine Fläche, welche begrenzt wird durch die Liquiduskurve des Systems *Ni-Mo* vom reinen *Mo* aus bis zur Peritektikalen, durch den Kurvenast der Peritektikalen im ternären System *Cu-Mo-Ni* und vom Kurvenast der Mischungslücke vom Schnittpunkt der Peritektikalen mit dieser bis zum reinen *Mo*.

Dieser schmalen, steil abfallenden Fläche schliesst sich eine kleine, weniger stark geneigte Fläche an, die begrenzt wird durch den Liquidusast des Systems *Ni-Mo* vom Eintritt der Peritektikalen bis zur Eutektikalen, vom Kurvenast der Eutektikalen des ternären Systems bis zum Schnittpunkt mit der Mischungslücke, vom Kurvenast der Mischungslücke von diesem Punkt aus bis zum Schnittpunkt mit der Peritektikalen, um vom Kurvenast der Peritektikalen geschlossen zu werden.

Vom reinen *Ni* aus senkt sich eine Fläche herunter, die begrenzt wird von der Liquiduskurve des Systems *Mo-Ni* vom *Ni* aus bis zum Eutektikum, dem Kurvenast der Eutektikalen des ternären Systems bis zum Schnittpunkt mit der Mischungslücke, von der Mischungslücke selbst vom Eintritt der Eutektikalen bis zu ihrem Austritt, um geschlossen zu werden durch den Kurvenast der Eutektikalen von diesem Punkt aus bis zum reinen *Cu*.

Geschlossen wird die Liquidusfläche durch zwei praktisch senkrecht abfallende Flächen, deren eine gegeben ist durch den Kurvenast der Mischungslücke vom Austritt der Eutektikalen bis zum Austritt der Peritektikalen, einem Kurvenast der Peritektikalen von ihrem Austritt aus der Mischungslücke bis zum Schnittpunkt mit der Eutektikalen und den Kurvenast der Eutektikalen von diesem Punkt aus bis zu ihrem Austritt aus der Mischungslücke, deren andere gegeben ist durch die Mischungslücke vom Schmelzpunkt des reinen Molybdäns bis zum Austritt der Peritektikalen, den Kurvenast der Peritektikalen bis zum Schnittpunkt mit der Eutektikalen, und die Eutektikale selbst von diesem Punkt aus bis zum reinen *Cu*.

Horizontalebenen, welche die Liquidusfläche innerhalb der Mischungslücke schneiden, ergeben als Schnittlinie mit dieser infolge ihrer Entstehung stets eine Gerade. Diese Geraden, welche in ihren Endpunkten die prozentuale Zusammensetzung der zwei Schichten einer auf ihr liegenden Legierung angeben, heissen Bindungsgeraden. Ihre beiden Teile geben ein Mass für das Mengenverhältnis der beiden Schichten, und zwar stehen die Teile im umgekehrten Verhältnis zu den Mengen der ihnen zugeordneten Schichten.

In Fig. 8 sei die Kurve die Lückengrenze, P eine Legierung, S_1 und S_2 die beiden Schichten, in welche sie zerfällt, dann besteht folgende Proportion: $S_1 : S_2 = PS_2 : PS_1$.

Die Bindungsgeraden geben also ein Mittel, durch Analyse der beiden Schichten Punkte der Lückengrenze genau und durch Abschätzen der Mengenverhältnisse der beiden Schichten angenähert zu bestimmen.

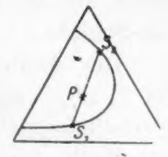


Fig. 8.

Da die Bindungsgeraden sich als Schnittlinien der Liquidusfläche mit Horizontalflächen ergeben, sind sie zugleich Isothermen; alle auf einer Bindungsgeraden liegenden Legierungen beginnen bei derselben Temperatur zu erstarren.

Die Schmelzen wurden ausgeführt in einem elektrisch geheizten Röhrenofen mit gekörnter Kohle als Widerstandsmaterial. Das Heizrohr bestand aus Alit (geschmolzener Tonerde) bezogen von Gebr. Siemens.

Da das Molybdän grosse Neigung zum Kohlen besitzt, musste Kohlenoxyd von der Schmelze ferngehalten werden. Dies gelang dadurch, dass von unten her ein kräftiger Wasserstoffstrom durchgeleitet wurde, der den Tiegel vollkommen umspülte. Die Schmelzen wurden auf diese Weise so frei von Kohlenoxyd gehalten, dass bei keiner Legierung eine Kohlung festgestellt werden konnte. Als Schmelztiegel dienten unglasierte Porzellantiegel (Rosetiegel), die alle mit 40 g beschickt wurden. Diese Tiegel standen in einem zweiten, grösseren *F*-Schamottiegel, der Zwischenraum war mit Tonerdepulver ausgefüllt. So wurde eine gleichmässige Erwärmung und Abkühlung erzielt.

Zur Messung der thermischen Effekte diente ein Thermoelement aus Platin-Platinrhodium. Zur Eichung wurden herangezogen die Schmelzpunkte: Eutektikum-Kupfer-Kupferoxydul (1063°) und reines Kobalt (nach W. Guertler und Pirani 1490°). Auf die thermischen Analysendaten wird an späterer Stelle eingegangen werden.

Ausgegangen wurde zunächst vom Eutektikum *Ni-Mo*, und Legierungen dargestellt, welche auf dem Schnitt zwischen reinem Kupfer und diesem Eutektikum liegen.

Leg. 1. Eutektikum *Ni-Mo* mit 10% *Cu*, entsprechend einer prozentualen Zusammensetzung *Cu* 10%, *Mo* 44·73%, *Ni* 45·27%. Nachdem die Schmelze gut flüssig war, wurde mit einem Porzellanrohr umgerührt und langsam abgekühlt. Zwei Schichten traten nicht auf. Da es sich zunächst nur darum handelte, den Verlauf der Mischungs-

lücke festzulegen, wird die Beschreibung der Gefügebestandteile an anderer Stelle erfolgen.

Leg. 2. Eutektikum *Ni-Mo* mit 20% *Cu*, entsprechend *Cu* 20%, *Mo* 39·76%, *Ni* 40·24%. Der Regulus bestand aus zwei Schichten mit scharfer Trennungslinie, der oberen an *Cu* reichen und der unteren an *Mo* reichen Schicht. Die *Cu*-Schicht betrug etwa $^1/_{10}$ der *Mo*-Schicht.

Die Analyse der oberen Schicht ergab: *Cu* 76·2%, *Mo* 2·5%, *Ni* 21·1%. Aus der unteren Schicht konnte infolge von Seigerungserscheinungen keine Durchschnittsprobe genommen werden.

Nach der Analyse der oberen Schicht und den Mengenverhältnissen der beiden Schichten zueinander ergeben sich somit zwei Punkte der Lückengrenze:

I. *Cu* 76·2%, *Mo* 2·5%, *Ni* 21·1%,
II. etwa bei *Cu* 14%, *Mo* 43%, *Ni* 43%.

Leg. 3. Eutektikum *Ni-Mo* mit 30% *Cu*, entsprechend *Cu* 30%, *Mo* 34·79%, *Ni* 35·21%. Zwei Schichten im Mengenverhältnis *Cu*-Schicht zu *Mo*-Schicht wie 1 : 2. Die Analyse der *Cu*-Schicht ergab: *Cu* 79·6%, *Mo* 1·5%, *Ni* 19.0%. Danach lassen sich zwei weitere Punkte festlegen:

III. *Cu* 79·6%, *Mo* 1·5%, *Ni* 19·0%,
IV. etwa bei *Cu* 13%, *Mo* 46%, *Ni* 41%.

Leg. 4. Eutektikum *Ni-Mo* mit 50% *Cu*, entsprechend *Cu* 50%, *Mo* 24·85%, *Ni* 25·15%. Zwei Schichten, deren Mengenverhältnis durch Übergreifen der *Cu*-Schicht über die *Mo*-Schicht auch nicht annähernd zu schätzen war. Die Analyse der oberen Schicht ergab: *Cu* 84·6%, *Mo* 0·9%, *Ni* 14·3%. Daraus ergibt sich der Punkt

V. *Cu* 84·6%, *Mo* 0·9%, *Ni* 14·3%.

Leg. 5. Eutektikum *Ni-Mo* mit 70% *Cu*, entsprechend *Cu* 70%, *Mo* 14·91%, *Ni* 15·09%. Es war noch deutlich Zweischichtenbildung zu erkennen; ob jedoch die *Mo*-Schicht, die in grossen Schlieren im Kupfer schwamm, noch völlig zum Schmelzen gekommen war, erschien mir fraglich. Irgendwelche Schlüsse auf die Lage der zugehörigen Punkte der Lückengrenze liessen sich daher nicht ziehen.

Leg. 6. *Cu* 50%, *Mo* 6%, *Ni* 44%. Es resultierte ein einheitlich durchgeschmolzener Regulus.

Leg. 7. *Cu* 50%, *Mo* 15%, *Ni* 35%. Zwei Schichten im Mengenverhältnis *Cu*-Schicht zu *Mo*-Schicht wie 2 : 1. Die Analyse der oberen

Schicht ergab: *Cu* 68%, *Mo* 3·7%, *Ni* 28%. Somit sind zwei weitere Punkte bestimmt.

VI. *Cu* 68%, *Mo* 4%, *Ni* 28%,

VII. etwa bei *Cu* 14%, *Mo* 37%, *Ni* 49%.

Leg. 8. *Cu* 50%, *Mo* 10%, *Ni* 40%. Zwei Schichten im Mengenverhältnis *Cu*-Schicht zu *Mo*-Schicht wie 4 : 1. Die Analyse der oberen Schicht ergab: *Cu* 56·7%, *Mo* 5·5%, *Ni* 37·1%.

VIII. *Cu* 56·7%, *Mo* 5·5%, *Ni* 37·1%,

IX. etwa bei *Cu* 22%, *Mo* 28%, *Ni* 50%.

Leg. 9. *Cu* 50%, *Mo* 8%, *Ni* 42%. Es zeigen sich am Boden des Regulusses die ersten Anzeichen zur Bildung einer zweiten Schicht. Ich fasste daher Leg. 9 als einen Punkt auf, welcher gerade auf der Lückengrenze liegt. Er ist als Punkt X im Diagramm eingezeichnet.

Leg. 10. *Cu* 40%, *Mo* 13%, *Ni* 47%. Wie bei Leg. 9, so zeigten sich auch hier am Boden Spuren einer zweiten Schicht. Auch diese Legierung wurde deswegen als ein Punkt der Lückengrenze aufgefasst und als Punkt XI eingetragen.

Leg. 11. *Cu* 30%, *Mo* 22%, *Ni* 48%. Zwei Schichten im Mengenverhältnis *Cu*-Schicht zu *Mo*-Schicht wie 1 : 5. Da sich in der *Cu*-Schicht noch häufig Tröpfchen der unteren Schicht eingeschlossen fanden, musste auf eine Analyse der oberen Schicht verzichtet werden. Dieses Ineinanderübergehen der zwei Schichten deutet darauf hin, dass wir in der Nähe des Lückenschlusspunktes liegen. Die Analyse der *Mo*-Schicht ergab folgenden Wert: *Cu* 26·5%, *Mo* 24·1%, *Ni* 49%. Daraus ergeben sich die Kurvenpunkte XII

XII. bei *Cu* 26·5%, *Mo* 24·1%, *Ni* 49% und

XIII. etwa bei *Cu* 47%, *Mo* 11%, *Ni* 42%.

Leg. 12. *Cu* 30%, *Mo* 20%, *Ni* 50%. Zwei Schichten traten nicht mehr auf. Da Leg. 11 noch deutlich zwei Schichten zeigte, muss die Lückengrenze zwischen Leg. 11 und 12 hindurchgehen. Dementsprechend wurde der Punkt XIV bei einer prozentualen Zusammensetzung von *Cu* 30%, *Mo* 20·5%, *Ni* 49·5% angenommen.

Leg. 13. Mit 20% *Cu*, 33% *Mo* und 47% *Ni* und Leg. 14 mit 14% *Cu*, 36% *Mo* und 46% *Ni* zeigten beide eben erkennbare Spuren einer *Cu*-Schicht. Sie wurden deswegen als Punkte betrachtet, welche auf der Lückengrenze liegen und als Punkte XV und XVI eingetragen.

Durch die Schmelzen 1—14 wurden mithin 16 Punkte der Lückengrenze bestimmt. Verbindet man diese Punkte, so gelangt man zu

der Kurve *Mo—S—Cu* der Fig. 9. Diejenigen Teile der Kurve, welche durch Bestimmung einer grösseren Anzahl von Punkten hinreichend genau festgelegt werden konnten, sind stark ausgezogen. Da nach dem binären System *Cu-Mo* diese Kurve sowohl im reinen *Mo* wie im reinen *Cu* enden muss, so ist sie ihrem wahrscheinlichen Verlauf nach bis zu diesen Punkten verlängert worden. Diese Kurvenäste sind durch gestrichelten Auszug gekennzeichnet. In gleicher Weise sind die ermittelten Bindungsgeraden als volle, die ihrem mutmasslichen Verlauf nach eingetragenen als gestrichelte Linien gezeichnet.

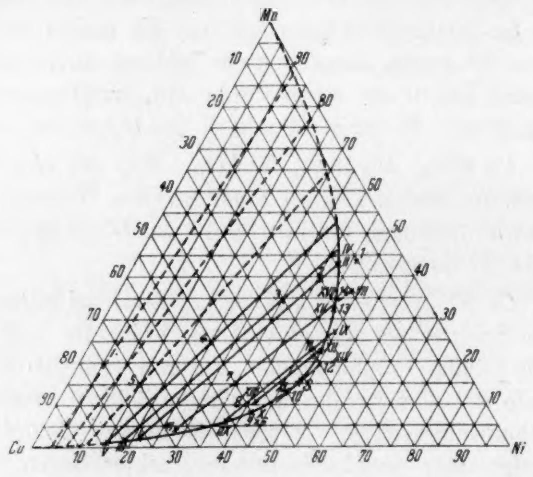


Fig. 9.

Von den Bindungsgeraden lässt sich folgendes sagen:

Auf der *Mo*-Seite streben die Bindungsgeraden schneller auseinander als auf der *Cu*-Seite, um etwa von Leg. 7 aus fast parallel zu verlaufen. Daraus ergibt sich:

Die Fläche der Mischungslücke fällt auf der Kupferseite zunächst steiler ab als auf der *Mo*-Seite, um dann nach dem Schneiden der Eutektikalen gleichmässig wieder anzusteigen; sie ist also einer Schraubenfläche ähnlich.

Zieht man eine Tangente an die Kurve der Lückengrenze, welche parallel zu der ihr am nächsten liegenden Bindungsgeraden verläuft, so ist der Berührungspunkt der Tangente der Lückenschlusspunkt *S*, in welchem der von *Mo* und von *Cu* ausgehende Ast ineinander übergehen. Der Lückenschlusspunkt liegt demnach bei etwa *Cu* 35·5%, *Mo* 15·5% und *Ni* 49%.

Bei den Analysen wurde folgender Weg eingeschlagen: Die im Königswasser gelöste Legierung wurde nach dem Abdampfen des grössten Teils der freien Säure in ein heisse, konzentrierte Lösung von Kalilauge getröpfelt. Kupfer und Nickel fallen dabei als Hydroxyde aus, während das *Mo* als Molybdat in Lösung bleibt. Aus dieser Lösung wurde das *Mo* nach Hinzufügen von Ammoniak und nachträglichem Ansäuren mit Essigsäure mit eingestellter Bleiacetatlösung titriert. Es wurden so Werte erhalten, welche denen der üblichen Bestimmung als MoO_3 völlig gleichwertig waren (umgekehrtes Verfahren nach Alexander). Der Titer wurde mit dem zur Verfügung stehenden reinen *Mo* gestellt. Die Hydroxyde wurden in verdünnter Salzsäure gelöst, das Kupfer vom Nickel durch H_2S getrennt und das Kupfer nach Lösen in HNO_3 und Eindampfen mit H_2SO_4 elektrolytisch gefällt.

Das Nickel wurde nach dem Verjagen des H_2S aus ammoniakalischer Lösung ebenfalls elektrolytisch bestimmt.

Verlauf der Eutektikalen.

Die Legierung 1, welche auf dem Schnitt zwischen Eutetikum *Mo-Ni* und reinem *Cu* liegt, zeigt neben einem reinen Eutetikum deutlich ausgebildete Primärkristalle, welche sich infolge Seigerung in geringen Mengen im unteren Teil des Regulusses angesammelt haben. Diese Primärkristalle bleiben beim Anätzen mit Salpetersäure ebenso wie der eine Gefügebestandteil des reinen Eutetikums ungeätzt, während der andere im ungeätzten Zustand schwach rötlich erscheinende Teil dunkel angeätzt wird. Mit Ferricyankali-Natronlauge erhält man das Negativ dieses Bildes; die Primärkristalle und der mit diesen identische Teil des Eutektikums werden tief dunkel, während der zweite Bestandteil des Eutektikums vollkommen unangegriffen bleibt. Daraus folgt, nachdem auf S. 11 festgestellt wurde, dass die Verbindung Mo_1Ni_1 von Salpetersäure nicht, wohl aber von Ferricyankali-Natronlauge dunkel angeätzt wird, dass diese Primärkristalle mit der Verbindung Mo_1Ni_1 identisch sind. Die Legierung liegt also in ihrer Zusammensetzung in dem Gebiet, welches durch den Verlauf der Eutektikalen und Peritektikalen begrenzt wird. Durch Zusatz von *Cu* zum Eutektikum *Ni-Mo* weicht die Eutektikale ein wenig nach der *Ni*-Seite hin ab. Da die Legierung 14 schon sehr reichlich *Mo-Ni-Cu*-Mischkristalle primär zeigt, wird die Einmündung der Eutektikalen in die Mischungslücke mit einer Fehlergrenze von ± 1 bei 15% *Cu*, 41% *Mo* und 44% *Ni* festgelegt. Von diesem Punkt aus verläuft sie innerhalb der Mischungs-

lücke geradlinig entsprechend der zu ihrem Einmündungspunkt in die Mischungslücke zugehörenden Bindungsgeraden weiter, bis sie bei 75% Kupfer 2% *Mo* und 23% *Ni* die Mischungslücke zum zweiten Mal schneidet. Von diesem Schnittpunkt aus läuft sie auf einer Kurve weiter, deren Projektion in dem hier vorliegenden Fall praktisch zusammenfällt mit dem Kurvenast der Mischungslücke bis zum reinen *Cu*.

Angenommen, *Cu* würde bis *a*% *Mo* in fester Lösung aufnehmen, und bei *b*% ein Eutektikum bilden, bei *c* läge mehr als 1400° höher der Beginn der Mischungslücke, dann ergäbe sich in der *Cu*-Ecke folgendes Bild (Fig. 10):

Da *Cu* bei *b*% *Mo* ein Eutektikum bildet, muss die Eutektikale in *b* enden, die Mischungslücke des ternären Systems im Mischungslückenanfang *c* des Systems *Cu-Mo*. In *d* trifft die Eutektikale die Mischungslücke des ternären Systems, um dann in einer Kurve in *b* zu enden. Da in unserem Fall aber praktisch weder Löslichkeit noch ein Eutektikum besteht, so müssen die Punkte *a*, *b* und *c* mit dem reinen *Cu* zusammenfallen, und so die Kurvenäste *dc* und *db* in *Cu* enden und sich decken.

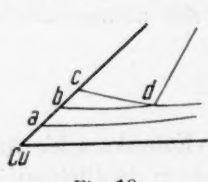


Fig. 10.

Schliffbild 5, welches Leg. 1 wiedergibt, ist durch Anlassen bei 500 geätzt worden. Dabei zeigte sich, dass die Primärkristalle stark zonig sind. Da die Legierung noch innerhalb des Gebietes liegt, wo die Verbindung sich primär aus der Schmelze bildet, andererseits die dunklen Kerne keine scharfen Konturen zeigen wie bei einem reinen Peritektikum, so bleibt nur die Erklärung möglich, dass die Verbindung Mo_1Ni_1 entweder *Cu* oder *Ni* oder auch beide in fester Lösung aufzunehmen vermag. Endgültige Aufklärung hierüber konnte nicht geschaffen werden, und ist auch für die weitere Klärung des Systems von keiner durchschneidenden Bedeutung.

Das ternäre Eutektikum zeichnet sich aus durch seine Struktur, welche ihrem Aussehen nach den Gängen von Borkenkäfern ähnelt. In dem rotumränderten Teil des Schliffbildes ist diese Borkenkäferstruktur deutlich zu erkennen, sie wird ausgeprägter, je mehr *Cu-Mo-Ni*-Mischkristalle primär auftreten.

Verlauf der Peritektikalen.

Wie die Eutektikale, so muss auch die Peritektikale des binären Systems *Mo-Ni* durch Zusatz von *Cu* beeinflusst werden. Anhaltspunkte für ihren Verlauf gibt nur das Auftreten von *Mo*-Kernen inner-

halb der Mo_1Ni_1-Kristalle, welche die peritektische Bildung der Verbindung kennzeichnen. Alle Legierungen, die diese peritektische Struktur nicht zeigen, müssen innerhalb des Gebietes zwischen Peritektikalen und Eutektikalen liegen. Nun zeigt weder die an *Mo* reiche Schicht von Leg. 3, noch die von Leg. 4 das Auftreten dieser peritektischen Struktur.

Schliffbild Nr. 6 zeigt die untere Schicht von Leg. 4 bei 500° ätzangelassen. Es lassen sich nur vollkommen homogene primär ausgeschiedene Mo_1Ni_1-Kristallite umgeben von eutektischer Grundmasse erkennen.

Anders erscheint dagegen die Leg. 15 mit 5% *Cu*, 55% *Mo* und 60% *Ni*, welche die peritektische Bildung der Verbindung Mo_1Ni_1 vollkommen eindeutig wiedergibt.

Geätzt wurde ebenfalls durch Anlassen bei 500°, da sich die peritektische Struktur, welche im Mikroskop schon ohne Ätzung deutlich zu erkennen war, durch Anätzung mittels Flüssigkeiten nicht genügend herausarbeiten liess, um ein gutes Bild zu geben. Im Schliffbild 7 geben die dunklen, abgerundeten Kristallite das primär ausgeschiedene *Mo* umgeben vom hellen Mo_1Ni_1 mit Eutektikum als Grundmasse wieder. Neben der peritektischen Bildung der Verbindung lässt das Bild zugleich auch noch primäre Mo_1Ni_1-Kristallite erkennen.

Aus dem Gesagten ergibt sich, dass der Kurvenast der Peritektikalen zwischen Leg. 15 und dem Punkt, welcher der prozentualen Zusammensetzung der unteren Schicht der Leg. 4 entspricht, hindurchlaufen muss. Weitere Schmelzen zur Festlegung der Peritektikalen wurden nicht ausgeführt, und die Peritektikale selbst ihrem mutmasslichen Verlauf nach eingetragen; der Grad der Genauigkeit dürfte etwa $\pm$ 2 betragen. Die Peritektikalen schneidet die Mischungslücke demnach bei 9% *Cu*, 55% *Mo* und 36% *Ni*, von wo sie, gleich der Eutektikalen, der in diesen Punkt einmündenden Bindungsgeraden entsprechend geradlinig bis zum Punkt bei 86% *Cu*, 1% *Mo* und 13% *Ni* verläuft. In diesem Punkt spaltet sie sich in zwei Kurvenäste, welche in dem senkrecht abfallenden Teil der Liquidusfläche liegen, und des steilen Abfalls wegen nicht weiter verfolgt werden konnten.

Festlegung der Begrenzungskurve der festen Lösungen.

Nach Baar vermag *Ni* bis zu 33% *Mo* in fester Lösung aufzunehmen. Da wie eingangs erwähnt, damit zu rechnen war, dass die Löslichkeit des *Ni* gegenüber *Mo* durch Zusatz von *Cu* vermindert wird, wurden Legierungen hergestellt auf dem ungefähren Schnitt:

Grenze der festen Lösungen des Systems *Ni-Mo* nach *Cu-Ni* mit 40% *Ni*.

Leg. 16 mit 15% *Mo*, 55% *Ni* und 30% *Cu*. Im Schliffbild zeigten sich nach dem Ätzen mit Ferricyankali-Natronlauge helle Primärkristalle mit wenig Eutektikum; beim Ätzen mit Salpetersäure wurden die weissen Primärkristalle dunkel. Wie nach dem bisher festgelegten Diagramm zu erwarten war, bestand die Hauptmenge aus primären *Cu-Mo-Ni*-Mischkristallen neben Eutektikum. Da letzteres in nicht grossen Mengen vorlag, wurde die Legierung zur Einstellung des Gleichgewichtes sechs Stunden lang bei 1300° erhitzt. Nach dem Homogenisieren und Ätzen mit Salpetersäure ergab sich nachstehendes Schliffbild 8.

Die primären *Cu-Mo-Ni*-Mischkristalle erscheinen noch zonig, die Glühdauer hatte also nicht ganz genügt, um das Gleichgewicht vollkommen einzustellen. Die Menge des noch vorhandenen Eutektikums lässt aber einwandfrei erkennen, dass auch bei noch längerer Glühdauer die heterogenen Beimengungen nicht vollkommen gelöst werden. Leg. 15 liegt demnach noch ausserhalb der Grenze der festen Lösungen.

Leg. 17 mit 20% *Cu*, 20% *Mo* und 60% *Ni*. Das Schliffbild zeigte nach dem Anätzen ein ähnliches Aussehen wie Leg. 16. Die Hauptmasse bestand aus *Cu-Mo-Ni*-Mischkristallen umgeben von Eutetikum, welches etwa 5% der Gesamtmasse ausmachte. Nach dem Homogenisieren zeigte sich die in Schliffbild 9 wiedergegebene Struktur.

Vom Eutektikum ist nur die Verbindung Mo_1Ni_1 zurückgeblieben, welche zwischen den Begrenzungsflächen der Primärkristalle liegt.

Leg. 18 mit 10% *Cu*, 25% *Mo* und 65% *Ni*. Das Schliffbild ähnelte sehr denen von Leg. 16 und 17, nur schien das Eutektikum, welches besonders scharf ausgeprägt war, etwas geringer zu sein. Auch die Legierung wurde bei 1300° 6 Stunden lang homogenisiert. Die Struktur nach dem Homogenisieren zeigt das Schliffbild 10: primäre, vollkommen homogene *Cu-Mo-Ni*-Mischkristalle umgeben von wenig Eutektikum.

Vergleicht man die drei letzten Bilder, so zeigt sich, dass die Legierungen bei gleicher Temperatur um so langsamer homogenisiert werden können, je mehr *Cu* sie enthalten. Dieses ungleiche Verhalten derselben Kristallart fällt bei den Legierungen 16 und 18 besonders stark auf.

Da Leg. 6 nach sechsstündiger Homogenisierung bei 1280° ebenfalls noch heterogene Struktur aufwies, so ergibt sich zunächst, dass die Grenze der festen Lösungen zwischen *Mo-Ni* mit wachsendem *Cu*-

Gehalt sinkt. Die Legierungen 6, 16, 17 und 18 liegen zwar noch im heterogenen Gebiet, die Sättigungskurve kann aber nicht weit entfernt von diesen Punkten verlaufen.

Die Legierungen 19 (10 % *Cu*, 10 % *Mo*, 80 % *Ni*), 20 (20 % *Cu*, 10 % *Mo*, 70 % *Ni*) und 21 (30 % *Cu*, 10 % *Mo*, 60 % *Ni*) zeigten übereinstimmend zunächst nur Primärkristalle mit nur sehr wenig heterogenen Beimengungen. Nach dem Homogenisieren (6 Stunden bei 1300°) zeigten sie jedoch vollkommen homogene Struktur. Das Schliffbild 11 der Leg. 21 zeigt nur grosse, scharfbegrenzte homogene Kristallite von *Cu-Mo-Ni*-Mischkristallen. Die Sättigungskurve geht also zwischen 16 und 21 hindurch.

Von diesen Tatsachen ausgehend, ist der Verlauf der Sättigungskurve im Diagramm eingetragen. Aus Mangel an zur Verfügung stehendem Material, musste von einer genaueren Abgrenzung dieser Kurve Abstand genommen werden.

Verlauf der Umwandlungskurve der *Cu-Mo-Ni*-Mischkristalle.

Nach W. Guertler und Tammann liegt der Umwandlungspunkt der *Cu-Ni*-Mischkristalle mit 50—60 % *Cu* bei Zimmertemperatur, während bei den *Ni-Mo*-Legierungen Zimmertemperatur schon bei 18 % *Mo* erreicht wird. Durch diese beiden Punkte muss die Umwandlungskurve gehen. Die Leg. 20 zeigt nun gegen eine freischwingende Magnetnadel eine geringe, aber doch deutlich zu erkennende Magnetisierbarkeit, so dass bei 20 % *Cu*, 11 % *Mo* und 69 % *Ni* keine magnetischen Eigenschaften mehr zu erwarten sind. Somit sind drei Punkte dieser Kurve festgelegt. Ihr Verlauf ist ein fast linearer. Um Aufschluss über die wahre Gestalt der Majorfläche zu erhalten, wurde der zu Leg. 24 (10 % *Cu*, 5 % *Mo* und 85 % *Ni*) zugehörige Punkte der Majorfläche bestimmt und bei der Temperatur von 159° beginnende Magnetisierbarkeit festgestellt. Aus dem Verlauf der Isothermen (Fig. 11) ergibt sich, dass sowohl *Cu* den Umwandlungspunkt von *Ni-Mo*-Mischkristallen, wie auch *Mo* den Umwandlungspunkt von *Cu-Ni*-Mischkristallen zu erniedrigen vermag.

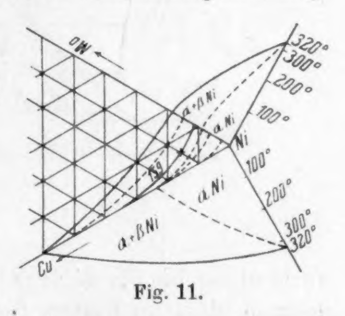


Fig. 11.

Der so ermittelte Verlauf der Peritektikalen, der Eutektikalen, der Grenze der festen Lösungen und der Umwandlungskurve sind in dem Diagramm (Fig. 12) zusammengestellt.

Zur Aufklärung der Gleichgewichtsverhältnisse des Systems während der Kristallisation und im kristallisierten Zustand habe ich das auf S. 25 wiedergegebene räumliche Diagramm entworfen (Fig. 13).

Die diesem zugrunde gelegten binären Schnitte geben nicht die wahren Werte für Temperatur und Konzentration wieder, vielmehr sind diese so gewählt, wie es die Übersichtlichkeit des Diagramms erforderte. Der Typus ist dagegen vollkommen gewahrt. Aus demselben Grunde wurden die Annahmen gemacht, dass im System *Ni-Mo* die

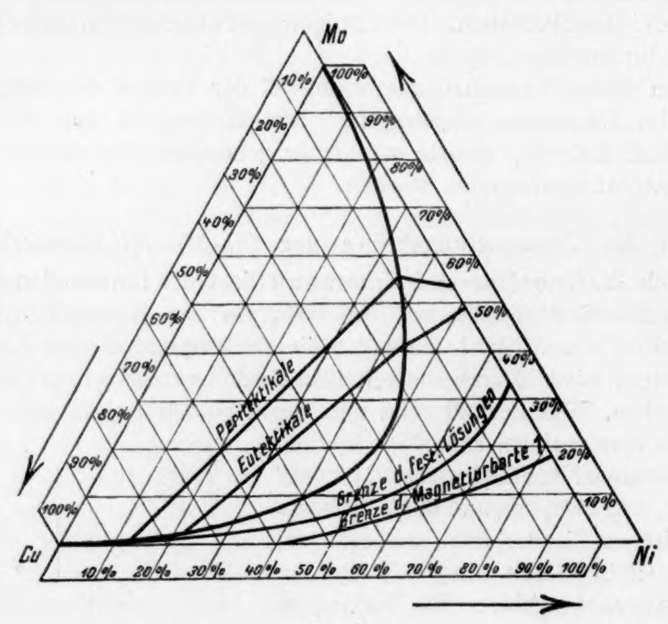


Fig. 12.

Verbindung bis *K*, Molybdän bis *G* Nickel in fester Lösung aufzunehmen, dass im System *Cu-Mo* Molybdän als Mischkristall Kupfer bis *D* zu lösen vermag.

Zur besseren Übersicht sind die Kurven der Liquidusfläche schwarz, die der Solidusfläche rot ausgezogen. Der Grundriss gibt nur die Projektion der Raumkurven wieder.

Die Mischungslücke *EfisobB* schneide die Peritektikale in der Bindungsgraden *fb*, die Eutektikale in der Bindungsgraden *eo* und habe ihren Lückenschlusspunkt in *s*. Es lassen sich dann folgende Gleichgewichtsdreiecke entwickeln:

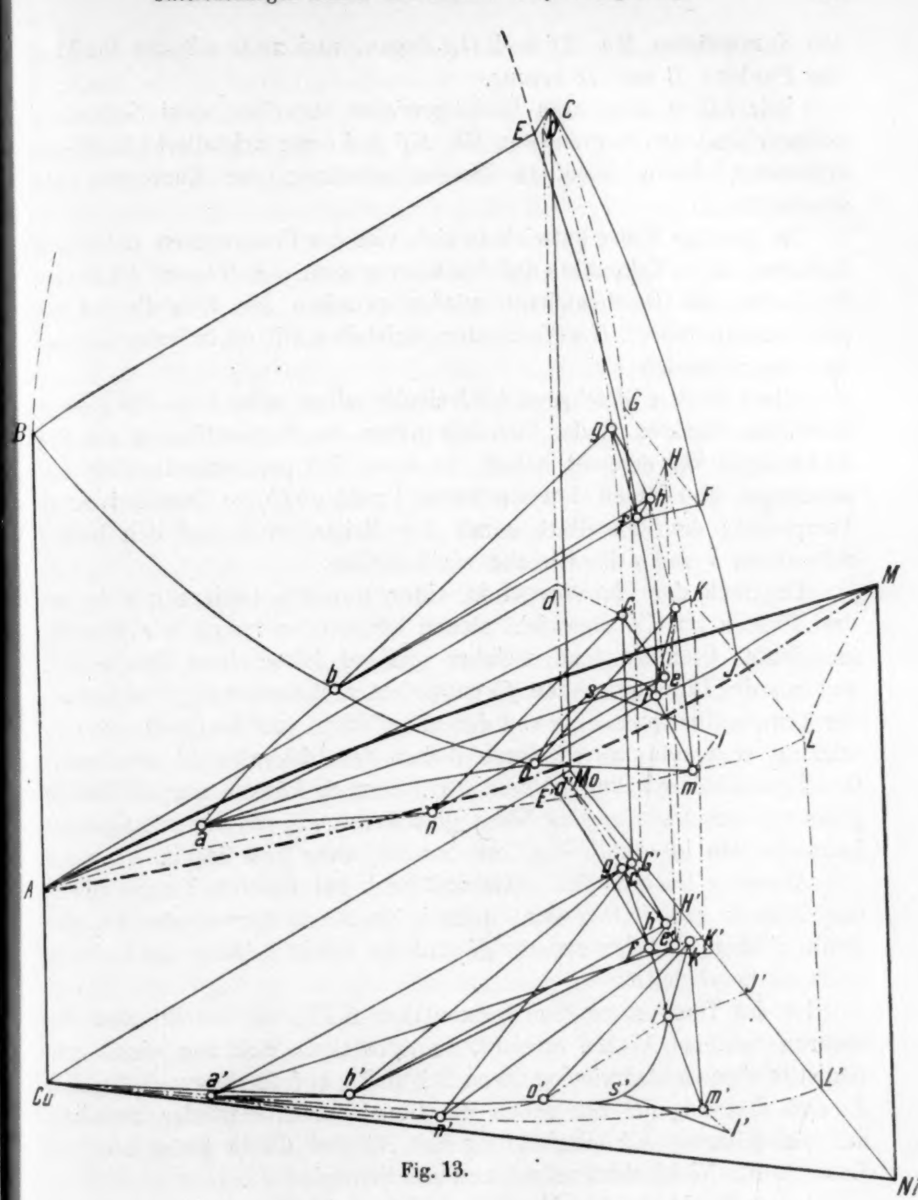


Fig. 13.

Bei Zusatz von Nickel zu *Cu-Mo* vermag die Schmelzen *E* mehr *Ni* aufzunehmen als der Mischkristall *D*. Es entstehen dadurch aus der Horizontalen *BED* Gleichgewichtsdreiecke, deren Eckpunkte auf

den Kurvenästen Bb, Ef und Dg liegen, und zwar eilt der Punkt E den Punkten B und D voraus.

Wir haben also stets Gleichgewichte zwischen zwei Schmelzen entsprechend den Kurvenästen Bb, Ef und einer Kristallart (*Mo*-Mischkristallen), deren jeweilige Zusammensetzung der Kurvenast Dg wiedergibt.

In gleicher Weise entwickeln sich von der Horizontalen GHF aus Dreiecke, deren Eckpunkte auf den Kurvenästen Gg, Hh und Ff liegen. Sie geben die Gleichgewichte wieder zwischen den Kristallarten Gg (*Mo*-Mischkristallen), Hh (Verbindungskristallen mit *Cu* in fester Lösung) und der Schmelze Ff.

Diese beiden Gleichgewichtsdreiecke fallen, sobald sie die Temperatur des Punktes f, des Schnittpunktes der Peritektikalen mit der Mischungslücke, erreicht haben, in einer Temperaturhorizontalebene zusammen und bilden den vierfachen Punkt $gbfh$, so dass bei dieser Temperatur die Kristallart g mit der Kristallart h und den beiden Schmelzen b und f im Gleichgewicht stehen.

Da nach der Phasenregel in einer ternären Legierung stets nur drei Phasen im Gleichgewicht stehen können, so haben wir hier ein invariantes Gleichgewicht, welches nur bei dieser einen Temperatur, welches der Bindungsgraden fb entspricht, realisierbar ist. Bei sinkender Temperatur muss eine von den vier Phasen verschwinden. Es entwickeln sich automatisch durch Ziehen der Diagonale hb zwei neue Gleichgewichtsdreiecke gbh und hbf. Danach können nur die Phasen g oder f verschwinden; es hängt dies davon ab, ob wir mit Gesamtkonzentration innerhalb des Dreiecks hbf oder gbh liegen.

Aus dem Dreieck fhb entwickelt sich bei tieferen Temperaturen das Dreieck kio, indem der Punkt h längs des Kurvenastes hk, der Punkt f längs des Kurvenastes fi und der Punkt b längs des Kurvenastes bo herabgleitet.

Ist die Temperatur der Horizontalen KIL, der Eutektikalen des binären Systems *Ni-Mo*, erreicht, so entwickeln sich von dieser aus neue Gleichgewichtsdreiecke, deren Eckpunkte auf den Kurvenästen Kk, Ji und Lm liegen. Sie geben die Gleichgewichte wieder zwischen den Kristallarten Kk (Verbindung mit *Ni* und *Cu* in fester Lösung), Lm (*Cu-Mo-Ni*-Mischkristallen) und der Schmelze Ji.

Jedem Punkt der Liquidusfläche $MAaosiJM$ entspricht ein Punkt der Solidusfläche $MAnmLM$. Da nun der Lückenschlusspunkt s auf dieser Liquidusfläche liegt, so muss ihm ein Punkt der zugeordneten Solidusfläche entsprechen. Dieser Punkt sei l, d. h. die Schmelze von

der Zusammensetzung s stehe im Gleichgewicht mit einem *Cu-Mo-Ni*-Mischkristall der Zusammensetzung l.

Auch von der Horizontalen sl aus lassen sich nun Dreiecke entwickeln, deren Eckpunkte sich auf den Kurvenästen so, si und lm bewegen. Sie geben also Gleichgewichte wieder zwischen zwei Schmelzen und einer Kristallart entsprechend dem Kurvenast lm (*Cu-Mo-Ni*-Mischkristalle).

Diese drei Gleichgewichtsdreiecke fallen bei der der Bindungsgeraden io entsprechenden Temperatur in einer Horizontalebene und damit auch mit drei Eckpunkten in i zusammen, während gleichzeitig die *Cu-Mo-Ni*-Mischkristalle die Konzentration m erreichen.

Es bildet sich ein neuer vierfacher Punkt, bei welchem die beiden Kristallarten a (Verbindungskristalle), m (*Cu-Mo-Ni*-Mischkristalle, und die beiden Schmelzen i und o miteinander im Gleichgewicht stehen. Da die Phase i innerhalb des Dreiecks kom liegt, kann bei Temperaturerniedrigung nur diese verschwinden. Wir erhalten als einziges neues Dreieck das Dreieck kom, in welchem die Verbindung k der Mischkristall m und die Schmelze o sich im Gleichgewicht befinden.

Bei weiterer Abkühlung senkt sich nun dieses Dreieck, indem der Punkt k auf dem Kurvenast ke, der Punkt m auf dem Kurvenast mn und der Punkt o auf dem Kurvenast der Eutektikalen oa heruntergleitet, und bei einer bestimmten Temperatur mit dem Dreieck cea in einer Temperaturhorizontalen zusammenfällt. Das Dreieck cea ist entstanden aus dem Dreieck ghb durch Herabgleiten der Endpunkte g auf gc, h auf he und b auf ba. Es entsteht wiederum ein vierfacher Punkt $cena$, aus welchem sich durch die Diagonale cn die beiden neuen Dreiecke cna und cen ergeben, je nachdem ob noch Schmelze im Überfluss vorhanden ist oder nicht, ob wir mit der Gesamtkonzentration links oder rechts von der Diagonalen liegen.

Ist noch Schmelze im Überfluss vorhanden, so geht das Dreieck cna bei sinkender Temperatur allmählich in die Horizontale dA über, indem die entsprechenden Eckpunkte auf den Kurvenästen cd, nA und aA entlanggleiten. Im andern Falle ist die Legierung bereits erstarrt, und wir haben Gleichgewichte zwischen den drei Kristallarten c, e und n, d. h. zwischen *Mo*-Mischkristallen, der Verbindung mit *Ni* und *Cu* in fester Lösung und *Cu-Mo-Ni*-Mischkristallen.

Damit sind alle Möglichkeiten, bei welchem drei Phasen miteinander im Gleichgewicht stehen, erschöpft. Nun liegt unter jedem Raumkörper, welcher durch ein schräg herabgleitendes Dreieck (Gleich-

gewicht zwischen zwei Schmelzen und einer Kristallart) gebildet wird, ein Zweiphasensystem, worauf hier nicht weiter eingegangen werden soll. Soweit sich jedoch für die späteren Ausführungen ein Eingehen als notwendig herausstellt, werden diese Gleichgewichte an den entsprechenden Stellen besprochen werden.

Nehmen wir nun ferner an, dass nach beendeter Kristallisation bei weiterer Abkühlung auf Zimmertemperatur keine Konzentrationsverschiebungen mehr auftreten, so ergeben sich aus dem Vorhergesagten unmittelbar die Gleichgewichtsverhältnisse im kristallisierten Zustand durch die Projektion derjenigen Dreiecke, bei denen je drei Kristallarten im Gleichgewicht stehen. Wir erhalten so das Diagramm Fig. 14 mit folgenden Gleichgewichtsmöglichkeiten:

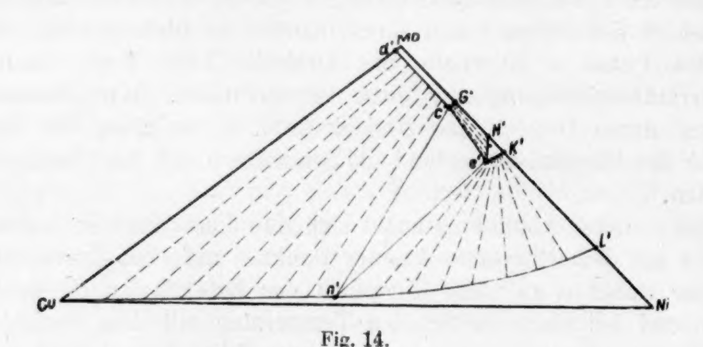


Fig. 14.

In dem Gebiet *Mod' c' G' Mo*-Mischkristalle mit *Ni* und *Cu* in fester Lösung, in *H' e' K'* die Verbindung mit *Ni* und *Cu* in fester Lösung, in *L' Cu Ni Cu-Mo-Ni*-Mischkristalle, in *G' c' e' H'* heterogene Gemenge von *Mo*-Mischkristallen mit der Verbindung, in *d' c' n' Cu* heterogene Gemenge von *Mo*-Mischkristallen mit *Cu-Mo-Ni*-Mischkristallen, in *K' e' n' l'* heterogene Gemenge der Verbindung mit *Cu-Mo-Ni*-Mischkristallen und in *c' e' n'* heterogene Gemenge von *Mo*-Mischkristallen, der Verbindung und *Cu-Mo-Ni*-Mischkristallen.

Nachdem die Gleichgewichtverhältnisse im flüssigen und im festen Zustand klargestellt sind, soll im folgenden die Kristallisation einzelner Legierungen besprochen werden, um Aufschluss zu bekommen über die zu erwartenden thermischen Effekte und über die mikrographische Struktur.

Aus der grossen Zahl der Kristallisationsmöglichkeiten sollen nur einige als Beispielen herausgegriffen werden.

Fall 1. In Fig. 15 gebe p die prozentuale Zusammensetzung der Legierung an. Denkt man sich in p eine Senkrechte errichtet, so beginnt die Kristallisation bei der Temperatur, welche dem Durchdringungspunkt dieser Senkrechten mit der Liquidusfläche entspricht. Da nun jeder Punkt der Liquidusfläche mit einem Punkt der Solidusfläche im Gleichgewicht steht, so entspricht auch der Schmelze im Durchdringungspunkt eine Kristallart der Solidusfläche. Diese Kristallart sei y. Bei sinkender Temperatur scheiden sich nun fortwährend *Cu-Mo-Ni*-Mischkristalle aus, deren jeweilige prozentuale Zusammensetzung die Kurve $y y'$ angeben möge, während gleichzeitig die Schmelze ihre Konzentration entsprechend dem Kurvenast $p x'$ ändert. Haben die Mischkristalle die Konzentration y' erreicht, so hat die Schmelze die Konzentration x', und liegt mit ihrer Zusammensetzung auf einem Punkt der Eutektikalen. Da nun jede Schmelze, deren Zusammensetzung mit einem Punkt der Eutektikalen zusammenfällt, mit der Verbindung und *Cu-Mo-Ni*-Mischkristallen im Gleichgewicht steht, so ergibt sich aus $x'y'$ das Gleichgewichtsdreieck $x'y'z'$. Von nun an scheiden sich bei sinkender Temperatur zugleich die Verbindung und die Mischkristalle aus, bis die Temperaturhorizontale durch die Gesamtkonzentration p hindurch geht. Das Dreieck $x'y'z'$ ist übergegangen in das Dreieck $x''y''z''$. Damit ist die Schmelze vollkommen aufgebraucht und die Legierung erstarrt.

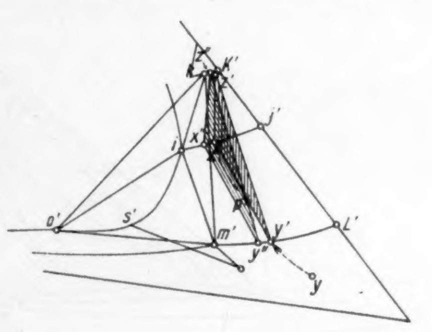


Fig. 15.

An thermischen Effekten müssen wir also im Zeittemperaturdiagramm finden: ein Intervall bei der Ausscheidung der Mischkristalle, ein zweites Intervall bei der eutektischen Ausscheidung von Mischkristallen zusammen mit der Verbindung. Im Gefüge haben wir primäre Mischkristalle umgeben von Eutektikum zu erwarten. Von den innerhalb des eben besprochenen Konzentrationsgebietes liegenden von mir dargestellten Legierungen zeigt Leg. 22 (*Cu* 20%, *Mo* 25%, *Ni* 55%) diese Kennzeichen am deutlichsten. Der erste Knick der Abkühlungskurve bei 1315° gibt den Beginn der Bildung der Mischkristalle, der zweite Knick bei 1304° den Beginn der Kristallisation des Eutektikums wieder. Bei 1286° war die Legierung erstarrt. Die Schliffbilder 12 u. 13 zeigen dem entsprechend zonige *Cu-Mo-Ni*-Mischkristalle umgeben von Eutektikum.

Fall 2. Die Legierung liege innerhalb des Dreiecks kmi (Fig. 16). Der Beginn der Kristallisation ist derselbe, wie bei Fall 1. Das Dreieck $x'y'z'$ geht nun aber über in das Dreieck $m'i'k'$. Bei weiterer Wärmeentziehung muss die Temperatur jetzt so lange konstant bleiben, bis die Schmelze i' aufgebraucht ist.

Sie zerfällt entsprechend dem Dreieck $k'm'o'$ in die beiden Kristallarten k' und m' und in die Restschmelze o'. Bei sinkender Temperatur werden nun so lange Verbindungs- und Mischkristalle ausgeschieden bis die Temperaturhorizontale durch die Gesamtkonzentration geht, und das Dreieck $k'm'o'$ in das Dreieck $k''m''o''$ übergegangen ist.

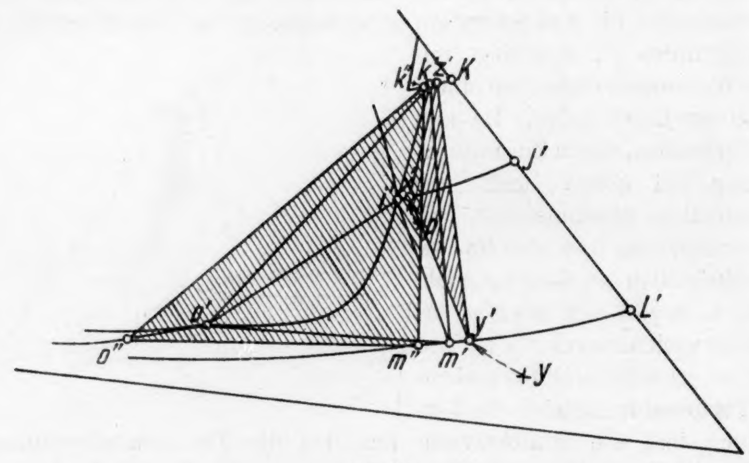


Fig. 16.

Bei der thermischen Analyse erhalten wir demnach ein Intervall während der Kristallisation der Mischkristalle längs des Kurvenastes yy', ein zweites Intervall bei der eutektischen Ausscheidung von Verbindungs- und Mischkristallen von x' bis i', einen Haltepunkt während der Umsetzung der b Schmelze i' und ein drittes Intervall bei der Kristallisation der Restschmelze.

Im Schliffbild müssen wir demgemäss finden: primäre Mischkristalle umgeben von Eutektikum.

Leg. 1 entspricht diesem Typ. Infolge zu geringer Temperaturdifferenzen konnten sich jedoch die Intervalle nicht genügend markieren, so dass die Abkühlungskurve nur einen Haltepunkt bei 1307° zeigt.

Da die Leg. 1 auf der Verbindungsseite liegt, zeigt das Schliffbild nun primär die Verbindung umgeben von Eutektikum (vgl. Schliffbild 5).

Fall 3. Die Legierung liege innerhalb der Mischungslücke und zugleich im Dreieck *iom*.

Die Gesamtkonzentration sei wieder *p*. Schon vor Beginn der Erstarrung ist die Schmelze in zwei Schichten zerfallen, welche bei

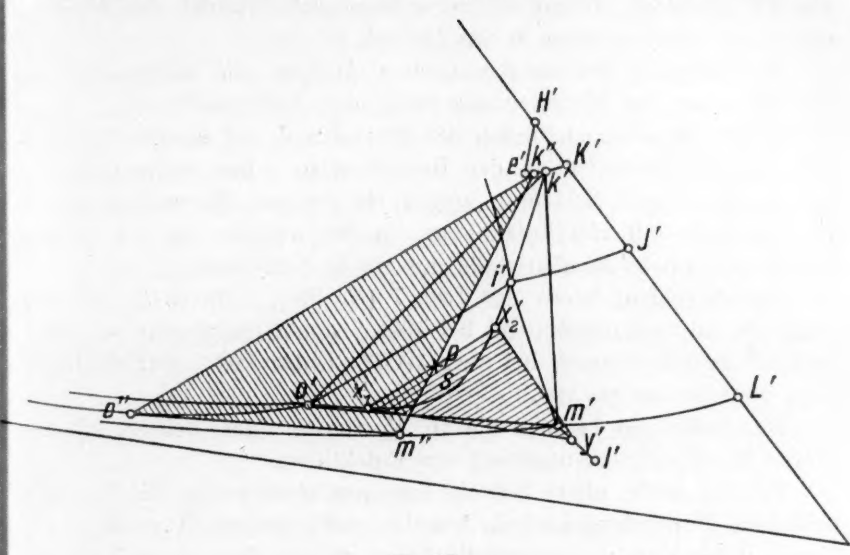


Fig. 17.

der Temperatur, welche der durch *p* gehenden Bindungsgeraden entspricht, die Konzentrationen x'_1 und x'_2 erreicht haben. Diese Schmelzen stehen im Gleichgewicht mit einem Mischkristall des Kurvenastes $l'm'$ entsprechend dem Dreieck $y'x'_1x'_2$ (Fig. 17). Bei sinkender Temperatur beginnt die Ausscheidung der Mischkristalle, während gleichzeitig die Schmelze x'_1 *Ni* und *Mo* an die Schmelze x'_2 abgibt. Ist die Temperatur bis zur Eutektikalen gefallen, so ist das Dreieck $y'x'_1x'_2$ übergegangen in das Dreieck $m'o'i'$. Bei weiterer Wärmeentziehung bleibt die Temperatur solange konstant, bis die Schmelze i' aufgebraucht ist. Das Dreieck $m'o'i'$ ist übergegangen in das Dreieck $m'o'k'$. Bei weiterer

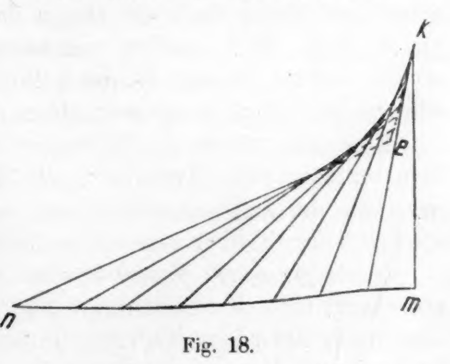


Fig. 18.

Abkühlung scheiden sich nun aus der Schmelze o' solange Verbindungs- und Mischkristalle aus, bis die Temperaturhorizontale durch die Gesamtkonzentration geht, bis die Temperatur erreicht ist, bei welcher die in p errichtete Senkrechte die Solidusfläche *kenm* (Fig. 18, s. auch Fig. 13) schneidet. Damit ist die Schmelze aufgebraucht, und das Dreieck $m'o'k'$ übergegangen in das Dreieck $m''o''k''$.

Wir erhalten bei der thermischen Analyse ein Intervall bei der Kristallisation der Mischkristalle längs des Kurvenastes $l'm'$, einen Haltepunkt beim Verschwinden der Schmelze i' und ein zweites Intervall bei der Kristallisation der Restschmelze. Das mikrographische Gefüge muss zwei Schichten zeigen; in der an *Mo* reichen Schicht Mischkristalle mit viel Eutektikum, in der anderen an *Cu* reichen Schicht *Cu* reiche Mischkristalle mit wenig Eutektikum.

Die Abkühlungskurve der Leg. 7 (*Cu* 50%, *Mo* 15%, *Ni* 35%) zeigt ein Intervall, beginnend bei 1309°, einen Haltepunkt bei 1300° und ein zweites Intervall bei etwa 1200°. Unter 1200° war die Legierung vollkommen erstarrt.

Das Schliffbild 14 zeigt die an *Mo* reiche untere Schicht mit primären Mischkristallen umgeben von Eutektikum.

Die *Cu* reiche obere Schicht liess nur stark zonige Mischkristalle erkennen, Verbindungskristalle konnten nicht festgestellt werden. Die Menge dieser Verbindungskristalle hängt ab von dem Abstand der Eutektikalen, die von o zum reinen *Cu* geht, zu der Mischungslücke. Da in dem System *Cu-Mo-Ni* dieser Kurvenast der Eutektikalen praktisch senkrecht unter der Lückengrenze liegt, so wird ihr gegenseitiger Abstand und damit auch die Menge der Verbindungskristalle praktisch gleich Null. Wir erhalten demnach nur *Cu* reiche Mischkristalle, welche infolge starker Konzentrationsverschiebungen während ihrer Bildung stets stark zonig erscheinen müssen.

Eine mit diesen Ausführungen nicht in Einklang zu bringende Struktur zeigt Leg. 13 (*Cu* 20%, *Mo* 33%, *Ni* 47%), welche zwar nicht innerhalb der Mischungslücke liegt, nach Art ihrer Kristallisation aber an Fall 3 unmittelbar anschliesst (Schliffbild 15).

Neben primären Mischkristallen und Eutektikum treten hier sehr gut ausgebildete Verbindungskristalle auf. Das Entstehen dieser Verbindungskristalle lässt sich auf die häufig und speziell auch bei Leg. 13 beobachteten Unterkühlungserscheinungen zurückführen. Diese Verbindungskristalle konnten wegen der verhältnismässig langen Zeit ihrer Bildung, während sie zugleich mit viel Schmelze in Berührung waren, sich zu schönen, regelmässig geformten Kristallen ausbilden.

Fall 4. Die Legierung liege innerhalb der Mischungslücke und zugleich im Dreieck *koi* (vgl. Fig. 13).

Wir haben vor Beginn der Erstarrung wieder zwei Schichten, aus welchen sich entsprechend dem Gleichgewichtsdreieck *fhb* bei sinkender Temperatur solange die Verbindung ausscheidet, bis das Dreieck *fhb* übergegangen ist in das Dreieck *kio*, im Grundriss $k'i'o'$. Hierbei reichert sich die nach *o* zustrebende Schicht auf Kosten der nach *i* zustrebenden Schicht an *Mo* und *Ni* an. Bei weiterer Wärmeentziehung wird nun die Schmelze *i* aufgebraucht, und es entwickelt sich das neue Dreieck *kom*. Bei sinkender Temperatur werden nun solange Verbindungs- und Mischkristalle ausgeschieden, bis die Temperaturhorizontale durch die Gesamtkonzentration geht.

Nach diesen Ausführungen müssen die *Cu* reichen Schichten aller Legierungen, welche innerhalb des Dreiecks *kio* liegen, dieselbe Zusammensetzung haben. Da jedoch der Konzentrationsaustausch innerhalb der beiden Schichten sich nur sehr langsam vollzieht, andererseits die Abkühlung relativ rasch erfolgt, wird sich das Gleichgewicht nur in einer dünnen Zone zwischen den beiden Schichten einstellen, so dass die Konzentration der beiden Schichten praktisch dieselbe bleibt wie beim Beginn der Erstarrung.

An thermischen Effekten erhalten wir einen Knick beim Beginn der Kristallisation der Verbindung, einen Haltepunkt während des Aufbrauchens der Schmelze *i* und ein Intervall während der Kristallisation der Restschmelze.

Das Schliffbild muss demnach zeigen: zwei Schichten, von denen die *Mo*-reiche besteht aus Verbindungskristallen mit Eutektikum, die *Cu*-reiche aus Mischkristallen mit wenig Verbindungskristallen. Auch hier gilt das bei Fall 3 über die *Cu*-reiche Schicht gesagte.

Schliffbild 16 zeigt in der oberen Schicht der Leg. 2 nur stark zonige *Cu*-reiche Mischkristalle, deren Kern jedoch *Ni*-reich und deswegen weniger stark durch das Ätzmittel (HNO_3) angegriffen ist.

Die Schliffbilder 17 (Leg. 2) und 18 (Leg. 3) zeigen im oberen Teil der *Mo*-reichen Schicht reines Eutektikum. Die zuerst ausgeschiedenen Verbindungskristalle haben sich infolge Seigerungserscheinungen am Boden angesammelt (Schliffbild 19 u. 20).

Die Abkühlungskurve der Legierung 3 zeigt einen Knick bei 1308°, den Haltepunkt bei 1299° und einen dritten schwachen thermischen Effekt bei etwa 1190°.

Diese praktisch gefundenen Resultate stimmen mit den nach der Theorie zu erwartenden recht gut überein.

Fall 5. Die Legierung möge ausserhalb des Dreiecks kio liegen entsprechend dem Punkt p' in Fig. 19.

Auch hier haben wir vor Beginn der Erstarrung zwei Schichten. Sobald die Temperatur, welche der durch die Gesamtkonzentration

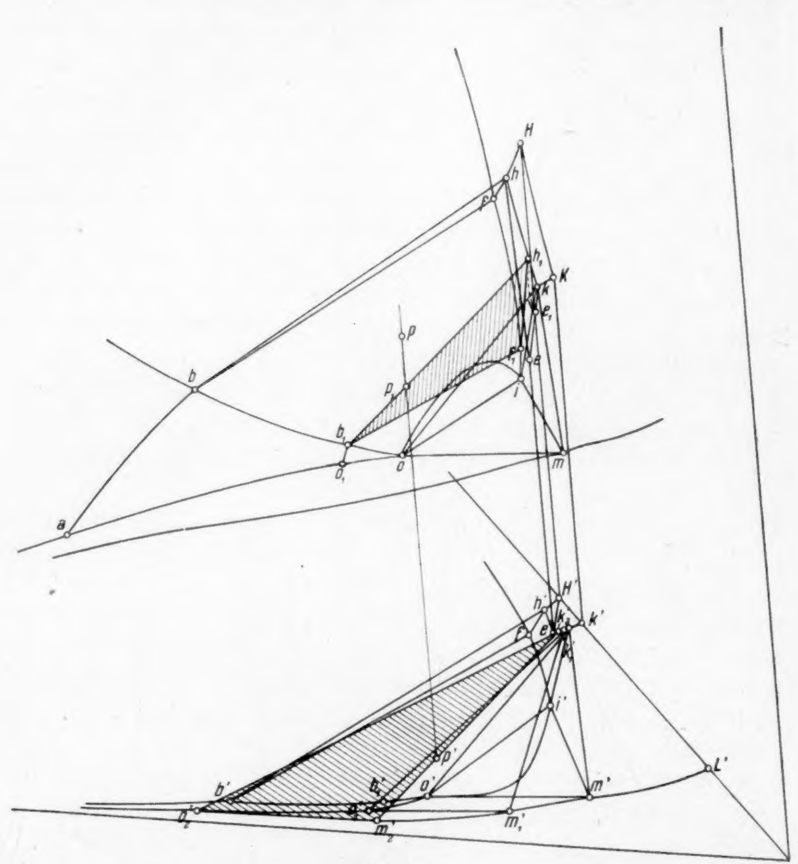


Fig. 19.

hindurchgehenden Bindungsgraden entspricht, erreicht ist, beginnt die Ausscheidung von Verbindungskristallen, deren jeweilige Konzentration auf dem Kurvenast hk liegt. Aus dem Gleichgewichtsdreieck hbf entwickelt sich das Dreieck $h_1 b_1 f_1$, bei welchem die Temperaturhorizontale gerade durch die Gesamtkonzentration hindurchgeht. Ist diese Temperatur, d. h. diejenige erreicht, welche dem Durchdringungspunkt der in p errichteten Senkrechten mit der hinteren Fläche des Raumkörpers, welcher

durch die aus dem Dreieck fhb sich entwickelnden Dreiecke gebildet wird (Fig. 20), entspricht, so ist die Schmelze f_1 gerade aufgebraucht, so dass wir uns nunmehr in einem Zweiphasensystem befinden, in welchem die Verbindungskristalle h_1 mit der Schmelze b_1 im Gleichgewicht stehen. Diese Gleichgewichte werden wiedergegeben durch die Solidusfläche hek, welcher die Liquidusfläche boa zugeordnet ist.

Bei Wärmeentziehung ändert nun die Schmelze b_1 ihre Konzentration längs des Kurvenastes $b_1 o_1$ durch Ausscheiden von Verbindungskristallen, deren Konzentration auf dem Kurvenast $h_1 e_1$ liegt.

Hat die Schmelze die Konzentration o_1 in der Projektion o'_1 erreicht, so ist sie damit in das Gebiet des Gleichgewichtsdreieckes koi gekommen, entsprechend dem aus diesem entstandenen neuen Dreieck $k'_1 o'_1 m'_1$ (Vertikalprojektion).

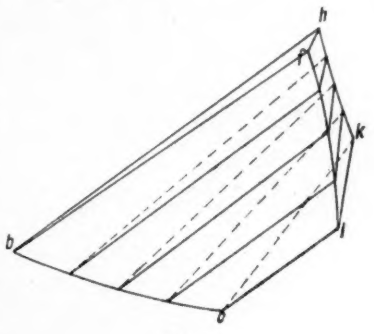


Fig. 20.

Bei weiterer Abkühlung werden aus der Schmelze nun so lange *Cu-Mo-Ni*-Mischkristalle zusammen mit Verbindungskristallen ausgeschieden, bis die Temperaturhorizontale durch die Gesamtkonzentration p' geht entsprechend dem Gleichgewichtsdreieck $k'_2 o'_2 m'_2$; damit ist aber die Schmelze aufgebraucht und die Legierung erstarrt. Wir erhalten demnach an thermischen Effekten in der Zeittemperaturkurve einen Knick beim Beginn der Kristallisation der Verbindungskristalle, ein Intervall mit stark geneigtem Abfall beim Ausscheiden der Verbindungskristalle längs des Kurvenastes $h_1 e_1$, ein Intervall bei der eutektischen Ausscheidung der *Cu-Mo-Ni*-Mischkristalle zusammen mit der Verbindung.

Nach erfolgter Abkühlung werden wir in der unteren an *Mo* reichen Schicht nur Verbindungskristalle, in der oberen an *Cu* reichen Schicht fast nur *Cu-Mo-Ni*-Mischkristalle und wenig Verbindungskristalle zu erwarten haben.

Eine Legierung, welche diese Eigenschaften in typischer Form wiedergibt ist unter den von mir dargestellten nicht vorhanden.

In gleicher Weise lassen sich nun die Kristallisationsvorgänge für eine jede andere Legierung verfolgen.

Um Aufschluss zu bekommen über die wahre Gestalt der Liquidusfläche sind in Fig. 21 die Isothermen eingezeichnet, wie sie sich aus den von mir ermittelten Werten ergeben. Da bei der Abkühlung

häufig starke Verzögerungen beobachtet wurden, so sind nur die bei der Erhitzung erhaltenen Daten ausgewertet und im Diagramm eingetragen.

Ein Schmelzmaximum schiebt sich von reinen *Ni* aus hin zum Lückenschlusspunkt um nach der Seite der Eutektikalen steil abzufallen. In der Nähe der Eutektikalen verläuft die Liquidusfläche äusserst flach.

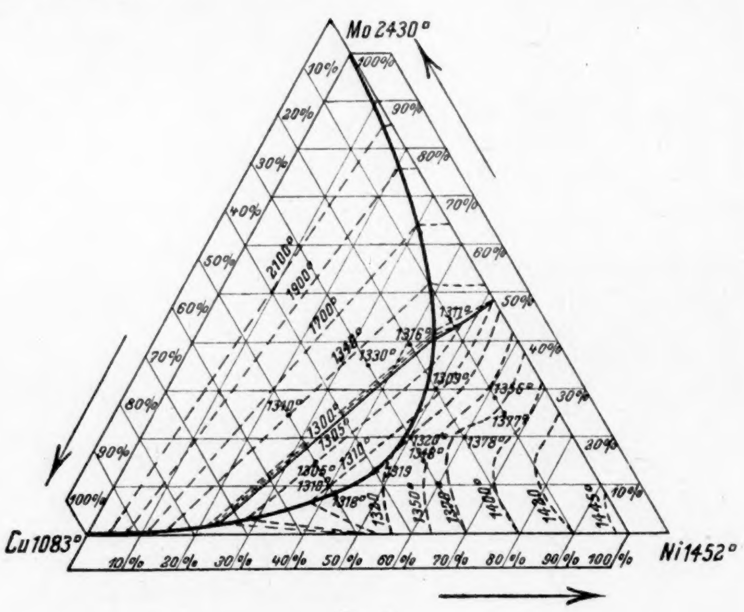


Fig. 21.

Nachdem nunmehr das ternäre Diagramm *Cu-Mo-Ni* seiner äusseren Form und seinem innern Aufbau nach festgelegt war, stellte ich eine Reihe von Legierungen dar, um diese auf ihre chemischen und physikalischen Eigenschaften zu untersuchen.

Erfahrungsgemäss liegen die besten Nutzlegierungen eines Systems innerhalb des Gebietes der festen Lösungen. Sehen wir uns von diesem Gesichtspunkt aus das entwickelte Diagramm an, so erkennt man, dass für die Technik nur *Cu-Ni*-Legierungen mit wenig *Mo* in Frage kommen können; und zwar je *Cu*-reicher die Legierungen sind, desto ärmer müssen sie an *Mo* sein.

Zur systematischen Untersuchung wurden innerhalb des Gebietes der festen Lösungen eine Reihe von Legierungen hergestellt, deren

Zusammensetzung sich aus nebenstehendem Teildiagramm (Fig. 22) ergibt.

Da mir nur eine begrenzte Menge von Material zur Verfügung stand, konnten nur Versuchslegierungen von je 25 g hergestellt werden.

Ein Versuch, diese kleinen Mengen in eine stark vorgewärmte Gussform zu giessen, misslang infolge zu rascher Abkühlung. Es resul-

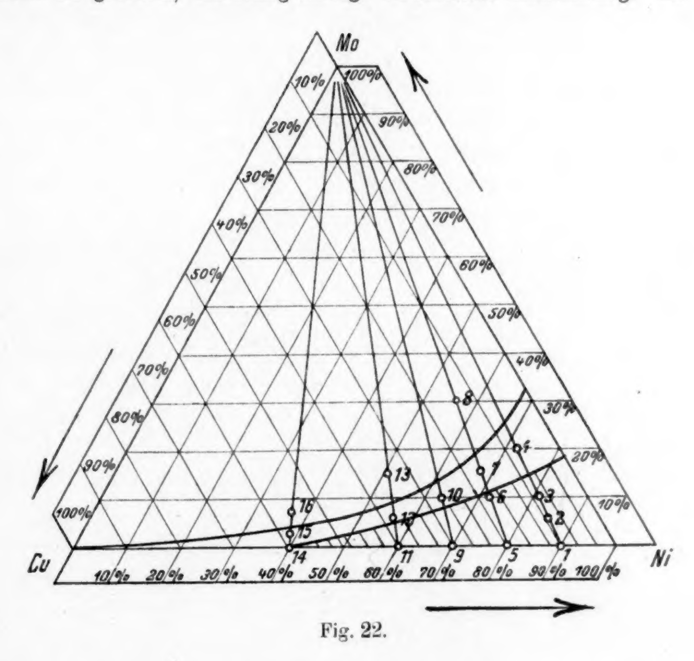


Fig. 22.

tierten stark blasige Gussstäbchen, die ein Weiterverarbeiten nicht zuliessen. Ich schlug deshalb folgenden Weg ein:

Nachdem die Legierungen auf dem normalen Weg hergestellt waren, wurden sie nach völligem Erstarren auf eine aus Schamott bestehende Gussform gestellt und so im Ofen erneut wieder geschmolzen. Es gelang mir auf diese Weise Stäbchen von etwa 8 mm Dicke und einer Länge von 4·5 cm herzustellen, die zur Weiterverarbeitung geeignet schienen.

Beim Kaltrecken dieser Versuchsstäbe zeigte sich, dass sie sehr schnell rissig wurden. Dieses Rissigwerden hängt wahrscheinlich mit einer Gasaufnahme zusammen, und nach der Brüchigkeit zu urteilen scheint die Aufnahmefähigkeit der Gase zu wachsen mit zunehmendem

Ni-Gehalt. Gleichzeitig konnte ich feststellen, dass sich die *Mo*-reichen Legierungen besser recken liessen als die *Mo*-armen. So konnte z. B. Leg. 4 bis auf 5 mm heruntergestreckt werden, bevor das Material anfing rissig zu werden, während Leg. 2 schon bei der geringsten Bearbeitung zersprang. Auch das Warmrecken führte bei den *Ni*-reichen Legierungen bisher nicht zum Ziel, so dass es nur gelang, Leg. 12 und 15 auszuwalzen und zu Draht zu ziehen.

Da diese Versuche nur im kleinsten Massstabe ausgeführt werden konnten, lässt sich ein endgültiges Urteil über die Bearbeitbarkeit durch Walzen nicht fällen; denn erfahrungsgemäss ergeben die im Kleinen angestellten Versuche häufig ganz andere Werte als die im Grossen durchgeführten. Mit Sicherheit lässt sich nur sagen, dass die *Ni*-reicheren Legierungen der Bearbeitung grössere Schwierigkeiten bereiten als die *Cu*-reichen. Die Tatsache jedoch, dass es bei zwei Legierungen gelang das Material zu etwa 1 mm starkem Draht, auszuziehen beweist, dass sich die Schwierigkeiten bei der Bearbeitung der *Ni*-reichen Legierungen bei richtiger Behandlung überwinden lassen müssen.

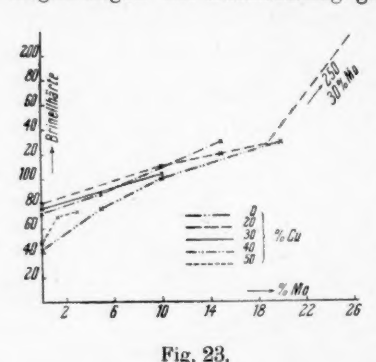


Fig. 23.

Die Bearbeitbarkeit beim Drehen und Feilen war fast bei allen Legierungen gut; nur die *Mo*-reichen Legierungen zeigten wenige harte Stellen infolge Bildung geringer Mengen der Verbindung $Mo_1\,Ni_1$, welche durch zu schnelles Abkühlen nicht mehr von den Mischkristallen gelöst werden konnten. Während die *Cu*-reichen *Cu-Ni*-Legierungen beim Drehen Neigung zum Reissen zeigen, ergeben dieselben Legierungen bei Zusatz schon von $1^1/_2\,^0/_0$ *Mo* einen glatten Schnitt. Diese Tatsache weist darauf hin, dass das *Mo* die *Cu-Ni*-Legierungen härter macht.

Fig. 23 gibt die Brinellhärten von *Cu-Ni*-Legierungen mit wachsendem *Mo*-Gehalt wieder. Man erkennt, dass *Mo* alle *Cu-Ni*-Legierungen innerhalb der festen Lösungen fast gleichmässig härtet. Die Kurven steigen zunächst rasch an, um dann allmählich abzuflachen. Beim Überschreiten der Grenze der festen Lösungen nehmen sie dagegen durch Auftreten der Verbindung $Mo_1\,Ni_1$ rasch an Härte zu, eine Tatsache, die mit dem entwickelten Diagramm im besten Einklang steht.

Beim Zerreissen der kaltgezogenen Drähte ergaben sich folgende Werte:

Leg. 12 3600 kg/qcm
Leg. 16 3200 kg/qcm.

Die magnetischen Eigenschaften lassen sich ohne weiteres aus dem Diagramm (Fig. 22) entnehmen. Alle Legierungen innerhalb des schraffierten Feldes zeigen noch herab bis zur Zimmertemperatur deutlichen Ferromagnetismus.

Wie die *Cu-Ni*-Legierungen, so gehören auch die *Cu-Mo-Ni*-Legierungen innerhalb ihrer festen Lösungen zu den Widerstandsmateralien. Es wurden deswegen mit Leg. 12 und 16 Messungen vorgenommen zur Feststellung des spezifischen Widerstandes und der Temperaturkoeffizienten. Die ermittelten spezifischen Widerstände in Abhängigkeit von der Temperatur sind in nachstehender Tabelle zusammengestellt.

Temperatur	Widerstand in Ohm	Differenz	Spez. Widerstand
Leg. 16.			
20·5°	3·5512	—	0·51765
23·5°	3·5518	0·0006	0·51768
31·5°	3·5551	0·0033	0·51825
40·5°	3·5584	0·0033	0·51875
Leg. 12.			
21·0°	0·25665	—	0·64505
33·0°	0·25735	0·0007	0·64680
42·5°	0·2582 gewendet 0·2577	im Mittel 0·0006	0·64890

Die aus diesen Zahlenwerten errechneten Temperaturkoeffizienten bezogen auf 1 Ohm und 1° C ergeben sich zu Leg. 16 0·0001014; Leg. 12 0·0002356.

Vergleicht man diese Werte mit den Temperaturkoeffizienten der entsprechenden reinen *Cu-Ni*-Legierungen nach Feussner u. Lindeck[1])

Leg. 16 entsprechend 60% *Cu*-40% *Ni* 0·000166
„ 12 „ 40% *Cu*-60% *Ni* 0·000175,

so ergibt sich, dass der Temperaturkoeffizient der *Cu-Ni*-Legierungen durch einen Zusatz bis zu 5% *Mo* nur unwesentlich beeinflusst wird.

Zur Prüfung auf die Widerstandsfähigkeit der *Cu-Mo-Ni*-Legierungen gegen chemische Reagenzien wurden sie angeschliffen und poliert und die Angreifbarkeit auf die polierte Fläche geprüft. Nachstehende Tabelle gibt eine Übersicht über die von mir durchgeführten Versuche:

[1]) W. Guertler, Zeitschr. f. anorg. Chemie 1907.

Leg.	HCl $s = 1{\cdot}04$	HCl konz.	H_2SO_4 $S = 1{\cdot}175$	Essigsäure verdünnt	$NaOH$ $s = 1{\cdot}42$	Na_2S konz.
5	stark angeätzt	stark angeätzt	ohne Einwirkung	ohne Einwirkung	ohne Einwirkung	stark angelaufen
6	ohne Einwirkung	ohne Einwirkung	ohne Einwirkung	schwach angelaufen	ohne Einwirkung	stark angelaufen
7	ohne Einwirkung	ohne Einwirkung	ohne Einwirkung	schwach angelaufen	ohne Einwirkung	stark angelaufen
8	ohne Einwirkung	ohne Einwirkung	ohne Einwirkung	stark angelaufen	ohne Einwirkung	schwach angelaufen
9	stark angeätzt	stark angeätzt	ohne Einwirkung	ohne Einwirkung	ohne Einwirkung	stark angelaufen
10	ohne Einwirkung	ohne Einwirkung	ohne Einwirkung	schwach angelaufen	ohne Einwirkung	stark angelaufen
11	stark angeätzt	stark angeätzt	ohne Einwirkung	ohne Einwirkung	ohne Einwirkung	stark angelaufen
12	ohne Einwirkung	schwach angeätzt	ohne Einwirkung	ganz schwach angelaufen	ohne Einwirkung	stark angelaufen
13	ohne Einwirkung	schwach angeätzt	ohne Einwirkung	schwach angelaufen	ohne Einwirkung	stark angelaufen
14	stark angeätzt	stark angeätzt	ohne Einwirkung	ganz schwach angelaufen	ohne Einwirkung	stark angelaufen
15	schwach angeätzt	stark angeätzt	ohne Einwirkung	ganz schwach angelaufen	ohne Einwirkung	stark angelaufen
16	schwach angeätzt	stark angeätzt	ohne Einwirkung	ganz schwach angelaufen	ohne Einwirkung	stark angelaufen

Alle Proben wurden zwei Stunden lang auf dem Wasserbade erhitzt mit Ausnahme der konzentrierten Salzsäure, welche bei Zimmertemperatur untersucht wurde. Wie sich aus der Zusammenstellung ergibt, vermag das Molybdän nur gegen Salzsäure eine Schutzwirkung auf *Cu-Ni*-Legierungen auszuüben; gegen Essigsäure dagegen wird die Angreifbarkeit durch Zusatz von *Mo* etwas erhöht.

Das ternäre System *Cu-Mo-Co*.

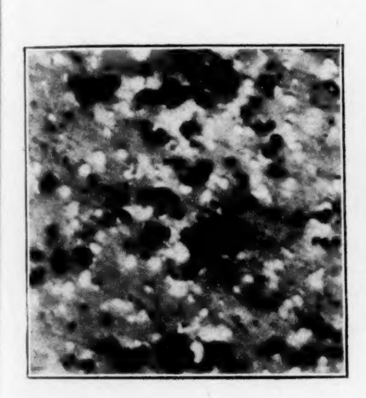
Zugrunde gelegt wurden die binären Schnitte *Cu-Mo* (vgl. Fig. 1), das von Raydt und Tammann aufgestellte Diagramm *Mo-Co* (vgl. Fig. 7), wonach *Co* bis zu 28% *Mo* in fester Lösung aufznehmen vermag, ein eutektischer Punkt bei 37% *Mo* und eine peritektische Verbindung bei 62% *Mo* liegen, und das von Sahmen (1907) aufge-



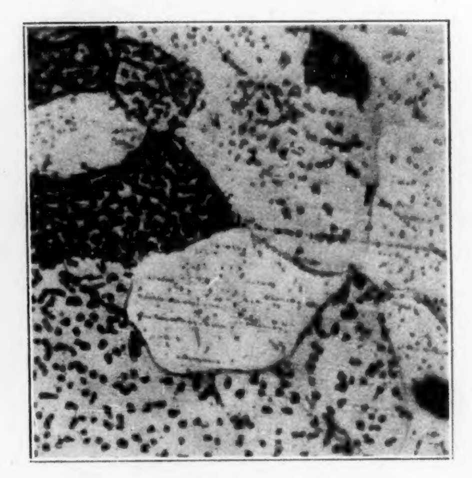
Schliffbild 1. 150 ×
Ungeätzt.



Schliffbild 2. 200 ×
Ungeätzt.



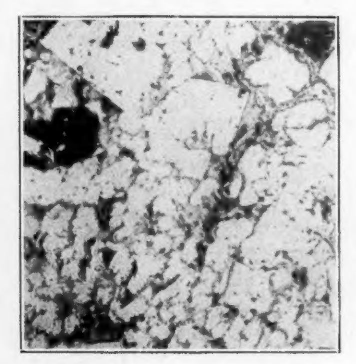
Schliffbild 3. 150 ×
Ungeätzt.



Schliffbild 4. 500 ×
Angelassen bei 500°.



Schliffbild 5. 150 ×
Angelassen bei 500°.



Schliffbild 6. 150 ×
Angelassen bei 500°.

stellte Diagramm *Co-Cu*, wonach *Co* bis zu 28% *Cu*, und *Cu* bis zu 5% *Co* in fester Lösung aufzunehmen vermag; zwischen diesen beiden Konzentrationen liegt ein heterogenes Gemenge dieser Mischkristalle.

Wir haben es in diesem System, wenn *Mo* noch *Co* in fester Lösung aufzunehmen vermag, mit vier Kristallphasen zu tun: *Mo*-Mischkristallen, der Verbindung $Mo_1 Co_1$, *Co*-Mischkristallen und *Cu*-Mischkristallen. Von diesen vier Kristallphasen sind nach der Phasenregel nur je drei zusammen existenzfähig.

Die nachfolgende Untersuchung erstreckte sich auf die Festlegung der Mischungslücke und des Gebietes der festen Lösungen in der *Co*-Ecke.

Als orientierende Schmelze wurde Leg. 1 mit 30% *Cu*, 10% *Mo* und 60% *Co* dargestellt. Beim Anschleifen des blasenfreien Regulusses ergaben sich zwei Schichten, deren Mengen *Cu*-Schicht: *Mo*-Schicht im Verhältnis von 1 : 4 standen. Die obere *Cu*-reiche Schicht zeigte ein heterogenes Gemenge von einem *Cu*-reichen Mischkristall mit wenig *Co*-reichen Mischkristallen, die untere *Mo*-reiche Schicht als Grundmasse *Co*-reiche Mischkristalle mit *Cu*-Mischkristallen als heterogene Beimengung.

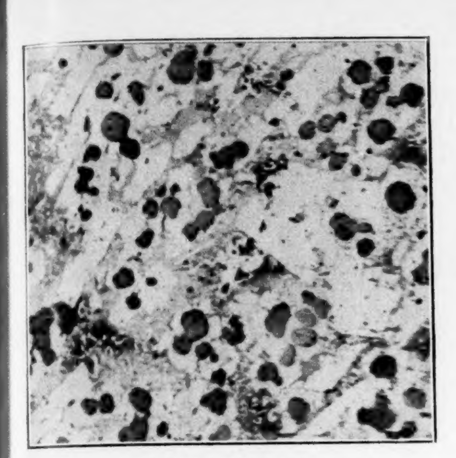
Leg. 1 lag also innerhalb der Mischungslücke; die beiden Schichten unterschieden sich nur in der Konzentration der beiden selben Kristallphasen.

Um zunächst aus der Mischungslücke herauszukommen, wurde Schmelze 2 dargestellt mit demselben *Cu*-Gehalt wie 1, jedoch mit 4% *Mo* und 66% *Co*.

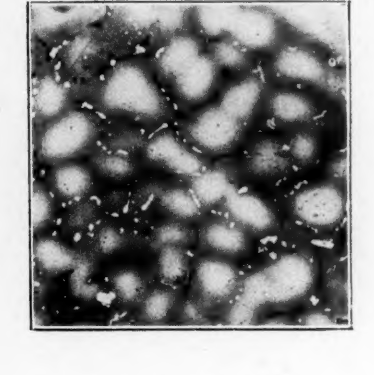
Es resultierte ein homogen-durchgeschmolzener Regulus, dessen Schliffbild ebenfalls dieselben Kristallarten wie bei Leg. 1 zeigte, primäre, stark zonige *Co*-Mischkristalle umgeben von *Cu*-Mischkristallen. Der Kern der *Co*-Mischkristalle, welcher am *Mo*-ärmsten sein muss, wurde durch HNO_3 stärker angeätzt, als der äussere Rand, d. h. *Mo* erhöht die Säurefestigkeit der *Co-Cu*-Mischkristalle in bezug auf HNO_3.

Zwischen Leg. 1 und 2 musste also die Lückengrenze hindurchgehen. Um diesen Punkt zwischen 1 und 2 mit wenigstens einer Genauigkeit von $\pm$ 1·5 festzulegen, diente Leg. 3 mit 30% *Cu*, 7% *Mo* und 63% *Co*.

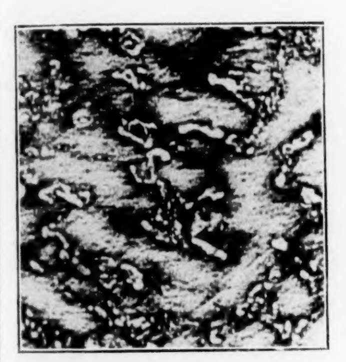
Sie zeigte wie 1 zwei Schichten, von welchen die *Cu*-reiche Schicht zur *Mo*-reichen Schicht etwa im Verhältnis 1 : 9 stand. Das Schliffbild zeigte, abgesehen von Konzentrationsänderungen, genau dasselbe Bild wie Leg. 1.



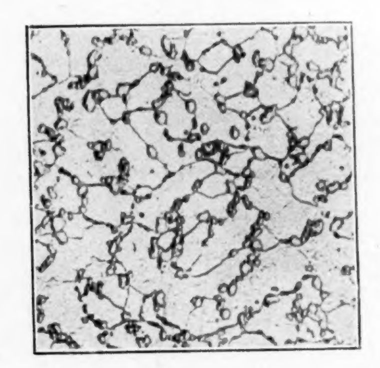
Schliffbild 7. 150 ×
Angelassen bei 500°.



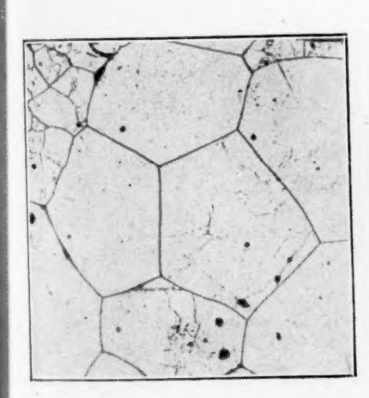
Schliffbild 8. 100 ×
Mit HNO_3 geätzt.



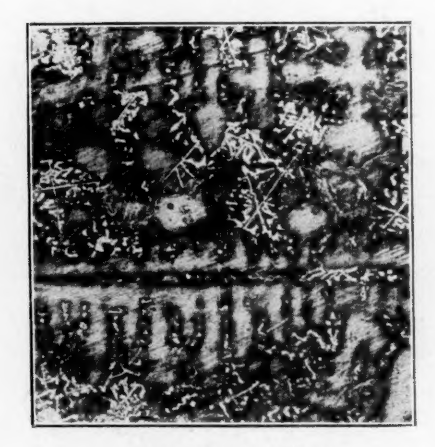
Schliffbild 9. 200 ×
Mit HNO_3 geätzt.



Schliffbild 10. 100 ×
Mit HNO_3 geätzt.



Schliffbild 11. 100 ×
Mit HNO_3 geätzt.



Schliffbild 12. 150 ×
Mit HNO_3 geätzt.

Zwischen Leg. 2 und 3 geht also die Lückengrenze hindurch; dieser Punkt ist bei 30 % *Cu*, 5 % *Mo* und 65 % *Co* im Diagramm eingetragen (siehe Fig. 24).

In gleicher Weise wurde ein zweiter Punkt der Grenzkurve der Mischungslücke zwischen Leg. 4 (20 % *Cu*, 10 % *Mo*, 70 % *Co*) und Leg. 5 (20 % *Cu*, 13 % *Mo*, 67 % *Co*) festgelegt bei 20 % *Cu*, 11·5 % *Mo*, 68,5 % *Co*. Die *Cu*-Schicht der Leg. 5 war sehr klein, sie stand zur *Mo*-Schicht etwa im Verhältnis von 1 : 15.

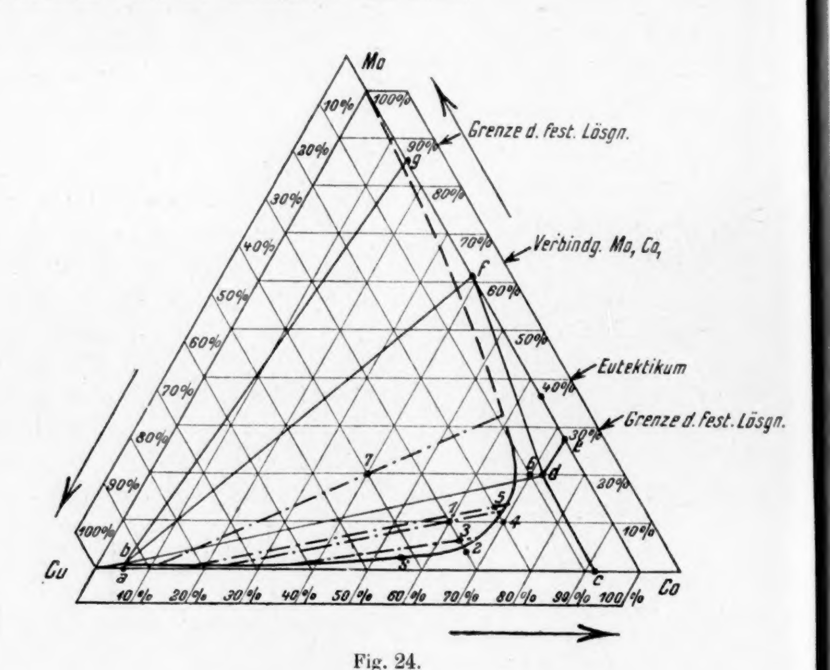


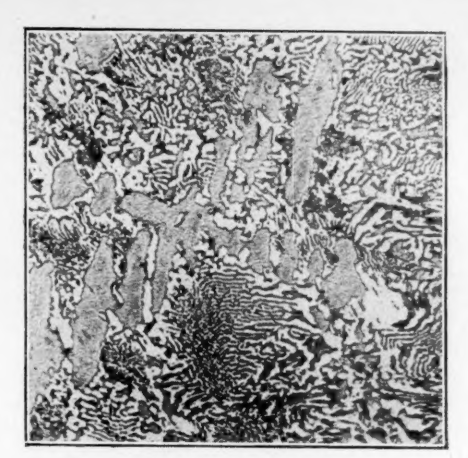
Fig. 24.

Wertvolle Aufschlüsse brachte Leg. 6 mit 10 % *Cu*, 20 % *Mo* und 70 % *Co*. Es resultierte bei normaler Abkühlung ein fast homogener Regulus von *Co*-reichen Mischkristallen mit etwa insgesamt 1 % heterogenen Beimengungen von *Cu*-reichen Mischkristallen und der Verbindung $Mo_1\,Co_1$.

Das Schliffbild 21 zeigt in der Grundmasse zonige *Co*-Mischkristalle, zwischen deren Begrenzungsflächen eingelagerte *Cu*-Mischkristalle, die durch Herausätzen schwarz erscheinen, ungeätzt aber rein kupferfarben sind, und in den rotumränderten Stellen die unangeätzte weisse Verbindung $Mo_1\,Co_1$.



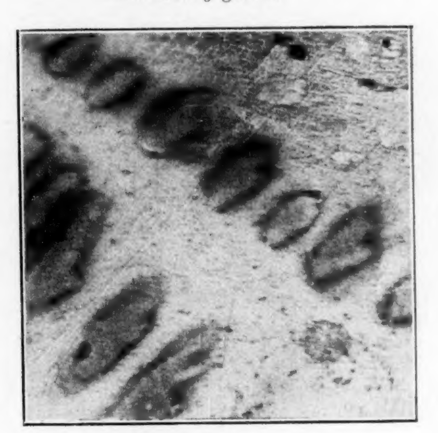
Schliffbild 13. 150 ×
Mit Ferricyankali-Natronlauge geätzt.



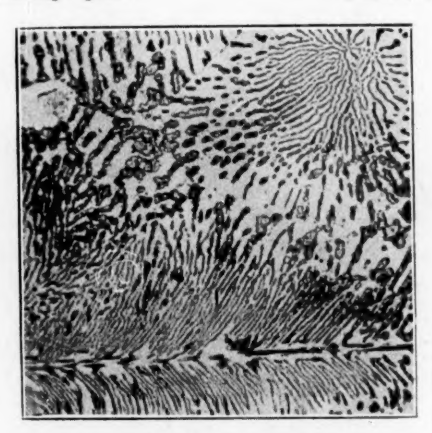
Schliffbild 14. 150 ×
Mit HNO_3 geätzt.



Schliffbild 15. 100 ×
Mit Ferricyankali-Natronlauge geätzt.



Schliffbild 16. 150 ×
Mit HNO_3 geätzt.



Schliffbild 17. 150 ×
Mit Ferricyankali-Natronlauge geätzt.

Leg. 6 liegt erstens ausserhalb der Mischungslücke, zweitens liegt sie infolge Auftretens von geringen Mengen der Verbindung als eutektischer Bestandteil hart oberhalb der Sättigungskurve der *Co-Cu*-Mischkristalle an *Mo*, welche im binären System *Mo-Co* bei 28 % *Mo* ihren Ausgangspunkt hat, und drittens liegt sie wegen Auftretens geringer Mengen von *Cu*-reichen Mischkristallen nahe der Sättigungskurve der *Co-Mo*-Mischkristalle an *Cu*, welche ihren Ausgangspunkt im binären System *Cu-Co* bei 92 % *Co* hat. Der Schnittpunkt dieser beiden Kurven ist demnach bei hinreichender Genauigkeit bei 7 % *Cu*, 20 % *Mo* und 73 % *Co* zu suchen.

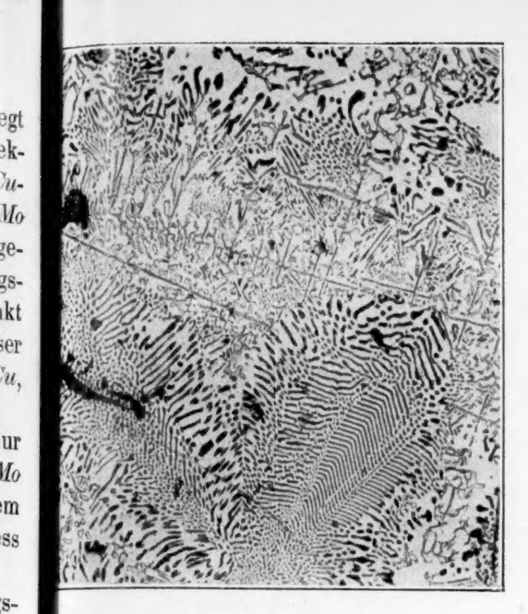
Die Löslichkeit des Kobalts gegenüber *Cu* wird durch *Mo* nur wenig beeinflusst, wogegen die Löslichkeit des Kobalts gegenüber *Mo* durch Kupfer stark erniedrigt wird. Die Abkühlungskurve mit einem ausgesprochenen Intervall ohne einen zweiten thermischen Effekt liess bereits auf Mischkristalle schliessen.

Um einen Anhaltspunkt über den weiteren Verlauf der Mischungslücke zu bekommen, wurde Leg. 7 (40 % *Cu*, 20 % *Mo*, und 40 % *Co*) dargestellt, bei welcher von vornherein zwei Schichten zu erwarten waren. Die Legierung war so gewählt, dass nach dem ungefähren Verlauf der Bindungsgeraden, welche im Diagramm rot eingezeichnet sind, das Verhältnis der beiden Schichten etwa 1 : 1 betragen musste.

Beim Anschleigen zeigte sich, das die *Mo*-reiche Schicht in Form eines grossen Tropfens in der *Cu*-reichen Schicht schwamm, so dass ein Abschätzen ihrer Mengenverhältnisse nicht möglich war. Die *Cu*-reiche Schicht wurde analysiert und ergab im Mittel 87·5 % *Cu*, 1 % *Mo* und 12·3 % *Co*. Der Punkt im Diagramm, der dieser Zusamensetzung entspricht, ist ein Punkt der Lückengrenze. Es ergibt sich auch hier, wie im System *Cu-Mo-Ni*, dass die Mischungslücke dem reinen *Cu* zustrebt. Zugleich ist die Lage der Bindungsgeraden, die durch Leg. 7 geht, bestimmt.

Die *Mo*-reiche Schicht zeigte im Gefüge primär *Co*-reiche Mischkristalle umgeben von Eutektikum (siehe Schliffbild 22). Die *Mo*-reiche Schicht der Leg. 7 liegt also in ihrer Gesamtkonzentration noch unterhalb der Eutektikalen. Aus der gegenseitigen Lage der zu Leg. 7 gehörenden Bindungsgeraden und der geradlinigen Verbindung zwischen dem eutektischen Punkt im System *Co-Mo* mit dem reinen *Cu* ergibt sich, dass die Eutektikale nicht stark von dieser geraden Verbindungslinie abweichen kann.

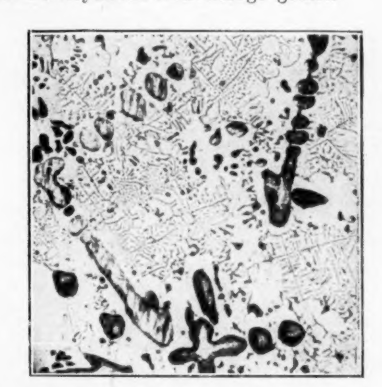
Fassen wir diese Ergebnisse zusammen, so ergibt sich folgendes Übersichtsbild:



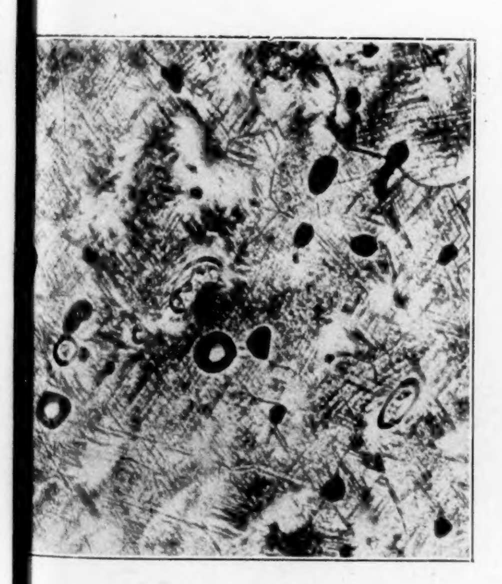
Schliffbild 18. 100 ×
Mit Ferricyankali-Natronlauge geätzt.



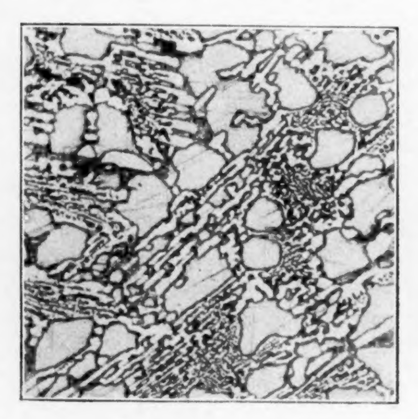
Schliffbild 19. 150 ×
Mit Ferricyankali-Natronlauge geätzt.



Schliffbild 20. 150 ×
Mit Ferricyankali-Natronlauge geätzt.



Schliffbild 21. 150 ×
Mit HNO_3 geätzt.



Schliffbild 22. 200 ×
Mit HNO_3 geätzt.

Die Mischungslücke, deren Lückenschlusspunkt S nach Lage der Bindungsgeraden bei etwa 55% *Cu*, 3% *Mo* und 42% *Co* zu suchen ist, geht tief in die *Co*-Ecke hinein. Alle Legierungen innerhalb dieses so abgegrenzten Gebietes zerfallen in zwei Schichten und sind deswegen technisch unbrauchbar.

Cu vermag bis 5% *Co* in fester Lösung aufzunehmen. Machen wir nun die Annahme, dass dieser Mischkristall noch etwa 0·5% *Mo* entsprechend dem Kurvenast ab zu lösen vermag (siehe Fig. 24), so ergibt sich durch geradlinige Verbindung von b mit d, das Viereck $abdc$. Legierungen, welche innerhalb dieses Vierecks liegen, zeigen in ihrem Kleingefüge übereinstimmend ein heterogenes Gemenge von *Cu*-Mischkristallen der Zusammensetzung ab mit *Co*-Mischkristallen, deren jeweilige Zusammensetzung auf dem Kurvenast cd liegt. Technische Verwendung können nur diejenigen Legierungen aus diesem Konzentrationsbereich finden, welche ausserhalb der Mischungslücke liegen. Sie werden dieselben Eigenschaften besitzen wie die entsprechenden reinen *Cu*-*Co*-Legierungen, nur wird mit steigendem *Mo*-Gehalt ihre Härte und Festigkeit zunehmen, ihre Dehnung sinken.

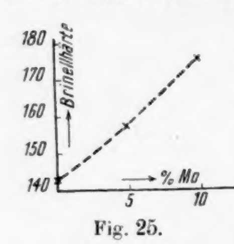


Fig. 25.

Fig. 25 gibt die Brinellhärten einer *Co*-*Cu*-Legierung mit 80% *Co* und steigendem *Mo*-Gehalt bis zu 10% wieder.

Verbindet man d mit der Verbindung f und die Verbindung mit b und b mit g, wobei die Annahme gemacht ist, dass *Mo* bis 15% *Co* in fester Lösung aufzunehmen vermag, so ergeben sich weitere Gleichgewichtsdreiecke: def, in welchem Mischkristalle de und die harte und spröde Verbindung Mo_1Co_1 im Gleichgewicht stehen; das Dreieck dfb mit Mischkristallen b und d und der Verbindung Mo_1Co_1 im Gleichgewicht; das Dreieck fgb mit der Verbindung, *Mo* und Mischkristallen b im Gleichgewicht, und das Viereck $Mo\,g\,b\,Cu$ mit *Mo*-Mischkristallen und *Cu*-Mischkristallen im Gleichgewicht.

Legierungen dieser Konzentrationsbereiche, auch soweit sie ausserhalb der Mischungslücke liegen, werden keine technische Bedeutung haben.

Nur bei Legierungen, welche innerhalb der Grenze der festen Lösungen, also im Konzentrationsbereich *Co*-*c*-*d*-*e* liegen, werden technisch brauchbare Eigenschaften zu erwarten sein.

Zwischen dem Dreieck gbf und fbd liegt theoretisch noch ein drittes Dreieck, welches die Gleichgewichte wiedergeben würde zwischen der Verbindung und *Cu*-Mischkristallen. Praktisch wird dieses Dreieck aber so schmal, dass es mit der Geraden fb zusammenfällt.

Zusammenfassung.

1. Durch Versuche wurde nachgewiesen, dass sich Kupfer, Silber und Gold mit Molybdän nicht legieren.

Für das System *Cu-Mo* wurde auf Grund der Versuche und aus Erwägungen allgemeiner Art heraus das Temperatur-Konzentrations-Diagramm entworfen. Zwischen *Cu* und *Mo* besteht eine durch das ganze System laufende Mischungslücke; der Schmelzpunkt des Kupfers wird weder durch Molybdän erhöht, noch der Schmelzpunkt des Molybdäns durch Zusatz von Kupfer erniedrigt.

2. Die Legierbarkeit von Platin mit Molybdän wurde nachgewiesen. In der Nähe seines Schmelzpunktes vermag Platin mindestens 16% *Mo* in fester Lösung aufzunehmen. Bei sinkender Temperatur wird das gelöste Molybdän jedoch wieder als Segregat ausgeschieden. Ob noch Molybdän in fester Lösung bei Zimmertemperatur zurückbehalten wird, konnte nicht festgestellt werden; jedenfalls muss diese Menge weniger als 2% betragen.

3. Das von Baar aufgestellte Diagramm *Mo-Ni* konnte hinsichtlich des eutektischen Punktes und der peritektischen Bildung der Verbindung $Mo_1 Ni_1$ bestätigt werden.

Ergänzt wurde das Diagramm durch Festlegen der Majorkurve für die Umwandlung der *Mo-Ni*-Mischkristalle. Bei Zimmertemperatur werden *Mo-Ni*-Legierungen mit mehr als 18% *Mo* unmagnetisch.

Von einer Reihe von *Mo-Ni*-Mischkristallen wurde die Brinellhärte bestimmt.

4. Für das ternäre System *Cu-Mo-Ni* wurde das Zustandsdiagramm auf Grund eigener Versuche entworfen.

Die Mischungslücke zwischen Molybdän und Kupfer wird durch Zusatz von Nickel bei 35·5% *Cu*, 15·5% *Mo* und 49% *Ni* geschlossen.

Der Verlauf der Peritektikalen, der Eutektikalen, der Sättigungskurve der *Mo-Ni*-Mischkristalle an Kupfer und der Umwandlungskurve der *Cu-Mo-Ni*-Mischkristalle wurde festgelegt.

Die Kristallisation einzelner Legierungen wurde in allen Einzelheiten durch Schliffbilder und Abkühlungskurven Hand in Hand mit theoretischen Ausführungen klargestellt.

Die mechanische Bearbeitung von *Cu-Mo-Ni*-Legierungen innerhalb der Grenze der festen Lösungen bietet Schwierigkeiten, die sich aber überwinden lassen, wie aus den Legierungen 12 und 16 hervorgeht. Es gelang diese Legierungen zu einem etwa 1 mm starkem Draht auszuziehen.

Inbezug auf die Zerreissfestigkeit und elektrische Eigenschaften konnte keine Verbesserung der *Cu-Ni*-Legierungen durch Zusatz von Molybdän nachgewiesen werden. Die Säurebeständigkeit der *Cu-Ni*-Legierungen gegen Salzsäure wird durch Zusatz von Molybdän bedeutend erhöht, gegen Essigsäure dagegen etwas erniedrigt.

5. Im ternären System *Cu-Mo-Co* wurde der Verlauf der Mischungslücke und das Gebiet der festen Lösungen in der *Co*-Ecke bestimmt, und die möglichen Gleichgewichte im festen Zustand besprochen mit Rücksicht auf die technische Verwendbarkeit der *Cu-Mo-Co*-Legierungen.

Am Schluss der Arbeit möchte ich nicht verfehlen, Herrn Geheimrat Doeltz für sein grosses Interesse, welches er meinen Arbeiten entgegengebracht hat, sowie Herrn Professor Guertler für die Anregung und Förderung dieser Arbeit meinen Dank auszusprechen.

Übersicht über die gebrauchte Literatur.

C. Barus, Certain generic elektrical relations of the alloys of platinum. Amer. Journ. of Science **36** (1888).

E. Smith u. L. Hamilton, Alloys made in the electric furnace. Journ. Amer. Chem. Soc. **23** (1901).

Ch. Sargent, The production of alloys of tungsten and of molybdenum in the elektric furnace. Journ. Amer. Chem. Soc. **22** (1900).

N. Baar, Über die Legierungen des Molybdäns mit Nickel. Zeitschr. f. anorg. Chemie **70** (1911).

V. Raydt u. G. Tammann, Über Molybdän-Kobaltlegierungen. Zeitschr. f. anorg. Chemie **83** (1913).

W. Guertler, Metallographie I. Teil (1912). Über die elektrische Leitfähigkeit der Legierungen. Zeitschr. f. anorg. Chemie **51** (1906).

P. Reinglass, Chemische Technologie der Legierungen (1919).

M. v. Schwarz, Legierungen (1920).

A. Findlay, Einführung in die Phasenlehre und ihre Anwendungen (1907).

Röntgenographisch-chemische Untersuchungen. III.

Quantitative chemische Analyse durch Röntgenstrahlen.

Von

Hugo Stintzing.

[Teil einer Habilitationsschrift[1]) aus dem Physik.-chem. Institut der Universität Giessen.]

(Mit 3 Figuren im Text und einer Filmtafel.)

(Eingegangen am 28. 4. 23.)

1. Qualitative chemische Analyse durch Röntgenstrahlen.

α) Absorptionsmethoden.

Die Methoden der Spektralanalyse im optischen Gebiet gliedern sich in Absorptions- und Emissionsmethoden. Ein gleiches gilt für das Röntgengebiet. Die Absorptionsmethode ist diejenige, welche bisher allein eine quantitative Analyse in gewissen Grenzen zulässt; dies gilt in erhöhtem Masse für die Röntgenanalyse, da gegenüber den kleinen Wellenlängen der Röntgenstrahlen die konstitutiven Einflüsse verschwinden[2]). Daher ist der Gedanke der quantitativen Analyse durch Röntgenstrahlenabsorption schon öfter geäussert worden. Insbesondere kann man nach Fricke[3]) mit Hilfe der Absorptionsbandkanten grundsätzlich eine quantitative Analyse ermöglichen.

Diese und andere Überlegungen führten bisher zu keinen für den Chemiker verwendbaren Experimentalergebnissen, so dass sie hier nicht erwähnt werden mögen.

---

[1]) Die vollständige und erweiterte Habilitationsschrift erscheint als Monographie: „Die Röntgenspektroskopie im Dienste der Chemie" bei der Akad. Verlagsges. in Leipzig; im folgenden kurz als Monogr. bezeichnet.

[2]) Siehe jedoch Stintzing, Zeitschr. f. anorg. u. allgem. Chemie **131**, 48 (1923).

[3]) Fysisk Tidskrift **18**, 80—83 (1919/20).

β) Emissionsmethoden.

Andererseits hat die Emissionsmethode bereits grosse Erfolge gebracht. Das Ergebnis kann dahin zusammengefasst werden, dass es zurzeit möglich ist, mit zwei Spektralaufnahmen von je 1—2stündiger Dauer eine vollständige qualitative Analyse auszuführen mit der Einschränkung, dass nur die Elemente zwischen Natrium und Uran nachzuweisen sind. Welche untere Grenze für die noch nachweisbare Stoffmenge der Elemente hier gezogen ist, steht dabei allerdings noch offen.

Bekanntlich bildet die Spektralanalyse im optischen Gebiet gerade deswegen eine so wichtige Ergänzungsmethode zur rein chemischen Analyse, weil sie winzige Mengen qualitativ nachzuweisen vermag, die bisweilen auf anderem Wege nicht oder nur schwer zu finden sind.

In dieser Hinsicht vermag die Röntgenanalyse nicht so schnell und bequem die chemische Analyse zu ergänzen. Wohl aber leistet sie bei längerer Belichtungszeit viel mehr als die erstere. Während bei den optischen Spektren — mit Ausnahme der Gasentladungsmethode — die Substanz bei der Analyse verbraucht wird, vermag man die Röntgenanalyse unter vollster Schonung der Substanz durchzuführen.

Es ist also unter richtigen Versuchsbedingungen möglich, winzigste Stoffmengen dadurch zum sicheren Nachweis zu bringen, dass man gewissermassen selbst nur ein einziges vorhandenes Atom so oft und so lange durch Elektronen anregt, bis die Summe der photographischen Wirkungen der hierbei entstandenen Röntgenimpulse einen entwickelbaren Eindruck hinterlässt.

In Wirklichkeit liegt die Sache viel günstiger, da winzige analytische Mengen immer schon unzählige anregbare Atome darstellen.

Damit ist aber auch prinzipiell bewiesen, dass eine quantitative Röntgenanalyse möglich ist. Denn kann man kleinste Mengen nachweisen, so kann man auch grosse Mengen nachweisen, indem man nötigenfalls deren Konzentration durch Zusätze so weit herabsetzt, dass sie in jenes empfindliche Gebiet fällt, wo der Nachweis günstig ist.

Dies war der Grundgedanke, auf den sich die Versuche stützten, die zu einem vollen, grundsätzlichen Erfolg führten, welcher im folgenden mitgeteilt sei.

An Ansätzen zur quantitativen Stoffbestimmung nach der Emissionsmethode hat es nicht gefehlt. Hadding[1]) sowohl wie Coster[2]) ziehen gewisse Schlüsse über die quantitativen Mengen aus ihren Spektrogrammen. Eine allgemeine Methode oder Zahlen sind jedoch nicht gegeben[3]).

2. Eine erste und neue Methode zur quantitativen Analyse durch Röntgenemissionsspektren.

α) Grundsätzliches.

Auf Grund der vorstehenden Überlegung war die erste Aufgabe, eine untere Grenze der Stoffmengen zu finden. Diese hängt natürlich von den Versuchsbedingungen ab. Von diesen ist die wichtigste die Vermeidung jeglicher Verdampfung des als Bremsstoff eingebrachten Materials.

Diese Bedingung wurde nun an dem System Messing (*Cu*, *Zn*, *Fe*) studiert. Anfangs erhielt man die den Röntgentechnikern wohlbekannte *Zn*-Verdampfung. Dieses destillierte an kalte Stellen der Antikathode oder Kathode. Erst die neue Form der Antikathode, wie sie oben (Bd. 107, S. 168, Fig. 2b) beschrieben ist, ermöglichte eine so intensive Berührung des Probestoffes mit der festen Antikathodenfläche und eine dadurch mögliche Intensivkühlung, dass nunmehr keine Verdampfung mehr eintrat, was durch Gewichtskonstanz festgestellt wurde.

Selbstverständlich ist dies für alle einzelnen Elemente, insbesondere für zahlreiche niedriger verdampfende noch im einzelnen nachzuweisen. Es ist aber einerseits durch bessere Kühlmittel und geringere Strombelastung, andererseits durch geeignete Wahl des im folgenden erwähnten Einbettungskörpers möglich, sehr viel weiter zu kommen, als man infolge des Hochvakuums in der Röhre erwarten sollte. Aus diesem Grunde ist sehr beachtenswert eine Anordnung von Hübers[4]), der den Bremskörper hinter einer Folie ausserhalb des Vakuums anbringt.

---

[1]) Zeitschr. f. anorg. Chemie **122**, 195 (1922).

[2]) Naturw. **11**, 132 (1923); Nature, Febr. 1923.

[3]) Anmerkung bei der Korrektur: Inzwischen hat Coster auf der Tagung der Bunsengesellschaft im Mai näheres veröffentlicht (siehe Zeitschr. f. Elektrochemie **29**, 344 [1923]). Hieraus geht hervor, dass die Lösung des Problems auf einander ähnelndem Wege von ihm und Verfasser unabhängig und gleichzeitig erfolgt ist. Herr Coster hatte die Liebenswürdigkeit, die Bearbeitung der chemischen Analyse dem Verfasser zu überlassen.

[4]) D.R.P. 338286 vom 20. Februar 1917.

Die Verdampfungsgrenzen der chemischen Elemente für die quantitative Analyse im Röntgenrohr sind der Gegenstand einer besonderen vom Verfasser in Angriff genommenen umfangreichen Experimentaluntersuchung.

Aus dem zweiten Gedanken heraus, dass man die Stoffmengen besser in einem Zustande der Verdünnung als in konzentriertem Zustande untersuchen und unterscheiden könne, entstand das Verfahren der Einbettung geeigneter Mengen in ein röntgenographisch neutrales Material.

Als solches wurde nach kurzem Suchen in erster Linie Graphit erkannt. Dieser gibt keinerlei charakteristische Strahlung in den hier erwähnten Wellengebieten und er leitet Strom und Wärme verhältnismässig noch recht gut. Ausserdem aber ist aus zahlreichen technischen Anwendungen bekannt, dass er sich leicht zu festen Stücken durch Bindemittel zusammenfügen lässt.

In der Tat gelang es sofort, Graphit und Metallpulver in gewünschten Verhältnissen mit Bindemitteln, z. B. Wasserglas, zu sehr haltbaren Pastillen zu formen, die an der Antikathode angeschraubt den gewünschten Erfolg ergaben. Die vier Filme 131 der Filmtafel zeigen Spektra von solchen Mischungen mit 2·0% *Fe* und 2·0% *Cu* nach 1 Stunde Belichtung.

Der Graphit hat nun aber noch die Eigenschaft, dass er in seiner feinen Verteilung und durch das Bindemittel verklebt die Verdampfung der eingebetteten Stoffe erheblich erschwert. Aus diesem Grunde dürfte Wasserglas besonders vorteilhaft verwandt werden. Die *Na*-, *Ca*- und *Si*-Strahlung wird man nur selten als Störung empfinden.

Hiermit ist der experimentelle Beweis für die Möglichkeit der quantitativen Analyse in Gestalt des Einbettungsverfahrens erbracht.

Das grösste Hindernis für die Durchführung der quantitativen Analyse ist aber die Schwierigkeit, eine Röntgenröhre so zu betreiben, dass man vergleichbare Intensitäten erhält. Wenngleich die oben (Bd. 107, S. 163) beschriebene Präzisionsmethode zum Betriebe von Glühkathodenröhren bereits einen Fortschritt in dieser Richtung darstellt, so ging Verfasser doch von der Absicht aus, diese Schwierigkeit ganz auszuschalten.

Aus diesem Grunde zog er es vor, die Methodik von dem Gang der Röntgeneinrichtung unabhängig zu machen, indem die Rückschlüsse nur auf die relativen Intensitäten der Linien bei ein und derselben Aufnahme gegründet werden.

Film-Tafel

113



8′ 32′′ 2′ 1′′

Präzisions-Röntgenverfahren
Regelmäßige Gradation

137 138

Probeaufnahme
vor dem Spalt

137 links: falsche } Abblendung und
138 rechts: richtige } Glühkathodenlage

Zwei Kupfer-Analysen

Einwage: 2% Cu 4% Cu

Cu Kβ Cu Kα Fe Kα Cu Kβ Cu Kα Fe Kα

131a 133a

131b 133b

131c 133c

131d 133d

Cu Kβ Cu Kα Fe Kα Cu Kβ Cu Kα Fe Kα

Vergleichsstoff beide: 2% Fe

Cu (Probestoff) zu sehen auf:
3 Films 4 Films
Fe (Vergleichsstoff) zu sehen auf:
2 Films 1–2 Films

Messing-Analyse

Einwage: 10% Cu, 10% Zn

Zn Cu Fe
KαKα Kα

141a

Zn Cu Fe
KαKα

141b

Vergleichsstoff 10% Fe

Schwache Belichtung
(zur Schonung des Zinks)
Die 3 Kα-Linien verschwinden auf dem gleichen Film

Stintzing

Akademische Verlagsgesellschaft m. b. H.

Z
ganz
Grap
ebenf
Legie
Subst
misch
meng
Linie
einer
bar,
Dies
grund
Gesar
E
meth
Reihe
2·0%
festzu
E
Metho
die n
welch
um d
der L
bettu
Arbei
solch
Entge
Arbei

1

Zur Mengenbestimmung setzt man daher dem Einbettungsmaterial eine ganz bestimmte abgewogene Standardmenge eines Elementes zu, z. B. zum Graphit 1 % Kupfer. Zu einer solchen Einbettungsmischung wird nun eine ebenfalls gewogene Menge Analysensubstanz zugesetzt. Ist dies etwa eine Legierung mit einem Eisengehalt von rund 50 % *Fe*, so wiegt man eine Substanzmenge von etwa doppeltem Gewicht als die in der Einbettungsmischung enthaltene Kupfermenge ab; dann sind die Eisen- und Kupfermengen etwa gleich. Da die Intensitäten der $Cu_{K\alpha}$- und der $Fe_{K\alpha}$-Linien der Mischung etwa dieselbe Grössenordnung haben, werden bei einer bestimmten Belichtung beide Stoffe auf dem Film nicht nur sichtbar, sondern auch vergleichbar sein. Da *Cu* bekannt, ist *Fe* gefunden. Dies wurde an der obigen Probe bestätigt gefunden, und ausserdem grundsätzlich der Nachweis von 2 % Unterschied im *Cu*-Gehalt der Gesamtsubstanz erbracht. Films Nr. 131 und 133a—d (Filmtafel).

Hiermit ist also auch die Brauchbarkeit der Einbettungsmethode experimentell bewiesen. Natürlich kann man auch eine Reihe von mehreren Vergleichsstoffen verwenden, z. B. 1 % *Cu*; 1·5 % *Ni*; 2·0 % *Fe* usf., zwischen denen eine gesuchte *Zn*-Menge von etwa 1·25 % festzustellen ist.

Es ist selbstverständlich, dass die allgemeine Anwendbarkeit der Methode Element für Element durchgearbeitet werden muss, eine Arbeit, die nicht viel geringer sein dürfte, als die Atomgewichtsbestimmungen, welche der Analyse bisher zugrunde liegen. Hier handelt es sich besonders um die systematische Durcharbeitung der Intensitätsverhältnisse[1] der Linien für die verschiedensten Mischungen von Elementen im Einbettungsstoff. Neben einer gewissen Zeit wird die Durchführung dieser Arbeit ein gutes Aufnahmematerial benötigen. Da dem Verfasser ein solches bisher noch nicht zur Verfügung steht, trotz liebenswürdigsten Entgegenkommens zahlreicher photographischer Firmen, konnte diese Arbeit nur prinzipiell an einem Zweistoffsystem durchgeführt werden.

Diese Arbeit und die Herstellung guter Röntgenfilme wird aber geleistet werden müssen. Denn es ist gar nicht abzusehen, welche **Vorteile eine automatisch-photographische Analyse bietet:** Die Analyse ist von Anfang bis Ende durch einen Blick kontrollierbar.

Es ist unmöglich, dass beispielsweise beim Vorhandensein einer etwa 1 % *Cu* entsprechenden *Cu*-Linie eine Eisenmenge von einem bestimmten etwa gleich hohen Prozentsatz auf der

---

[1] Siehe die ersten Ansätze bei Siegbahn, Ann. d. Physik **71**, 187 (1923).

Platte nicht zu sehen wäre. Allerkleinste Mengen müssen bei entsprechender Belichtungszeit sicher eine Linie ergeben; dass die Belichtungszeit aber wirklich angewandt ist, zeigt das Auftreten schwächerer Linien (etwa $Cu_{K\beta}$) oder die hohe Intensität der starken Linien des Vergleichsstoffes.

Abgesehen davon, dass Aufschlüsse, Trennungen und andere beliebte und gefährliche analytische Operationen nicht ausgeführt zu werden brauchen, kann es nicht passieren, dass infolge unrichtiger Ausführung der Trennungen falsche Resultate entstehen.

Was auf dem Film steht, ist richtig und am richtigen Fleck. Man braucht nur einen exakten Schlüssel zur Auswertung der Filme. Hält man dann die Linien des Standardstoffes an den richtigen Platz der Auswerteskala, so ist jeder Irrtum unmöglich.

Wie aber die Intensitäten bzw. die Intensitätsverhältnisse sicher messen? Zweifellos stehen der Allgemeinheit in den P. P. Koch-Registrierphotometern[1]) Instrumente zur Verfügung, die dem Beobachter die Arbeit erleichtern und Sicherheit bieten, dass die Messungen stimmen. Die Auswertung ist dann nicht mehr schwierig.

Aber auch hier will der Verfasser einem wesentlich einfacheren Verfahren für die Praxis den Vorzug geben, das sich im Prinzip bereits bewährt hat und dessen Durchführung nur von dem Filmmaterial abhängt: Die Intensitäten und Intensitätsverhältnisse der Linien durch Hintereinanderlegen zahlreicher Filmschichten zu bestimmen.

Der Versuch (Films Nr. 131—133) zeigt in der Tat, dass dies ohne weiteres möglich ist. Die Absorption ist selbst bei doppelseitig gegossenen Films so gering, dass die starken K_α-Linien bei 1stündiger Belichtung durch 10 und mehr Filme sichtbar sind, während die K_β-Linien schon in zweiter oder dritter Schicht fehlen. Die Schärfe ist in allen Schichten gut genug.

Damit ist also die grundsätzliche Möglichkeit der Intensitätsmessung durch den Mehrschichtenfilm erwiesen. Es hängt nun nur von der Dicke und Gleichmässigkeit des Filmmaterials und der lichtempfindlichen Schichten ab, wie fein die Unterschiede sind. Da aber auch die feine Dosierung der Stoffmengen, wie oben erwähnt, die Methode beliebig verfeinern lässt, ist damit die Methode[2]) nach allen Seiten experimentell sichergestellt, so dass ihre Veröffent-

[1]) Zeitschr. f. Physik 8, 256 (1922).

[2]) Pat.-Anm. der Firma A. Pfeiffer, Wetzlar.

lichung geboten erschien, um die brennende Frage der quantitativen Röntgenanalyse ihrer Lösung durch eine experimentell wohl begründete Methode näher zu bringen.

Trotzdem in der Filmtafel zahlenmässige Belege für die neue Methode gegeben werden, lehnt es der Verfasser ab, diese als Massstab etwa für die Leistungsgrenze (auch nur der Grössenordnung nach) ansehen zu wollen. Es könnten einerseits verfrühte Hoffnungen erweckt werden oder aber durch diese vorsichtigen Zahlenangaben die Methode ungünstig erscheinen. Es wird aber in nächster Zeit möglich sein, in den nachfolgenden Teilen dieser Reihe von Veröffentlichungen ein grosses Zahlenmaterial zu geben.

Zu dieser Vorsicht sieht sich der Verfasser vor allem deshalb veranlasst, weil die Frage des Filmmaterials von ausschlaggebender Bedeutung ist, auf die er selbst nur einen indirekten Einfluss hat. Da aber die Beziehungen zwischen Röntgenintensität und photographischer Schwärzung gerade in jüngster Zeit völlig geklärt worden sind[1]), steht einer exakten photographischen Intensitätsmessung auch von dieser Seite nichts mehr im Wege.

Um aber auch hier auf die einfachsten Methoden zurückzugreifen, sollen alle, zwar für die wissenschaftliche erste Durchführung nötigen Methoden der Photometrierung oder Körnerauszählung in der Praxis später beseitigt werden. Es bleibt nur die visuelle Auswertung aufeinander folgender Filmschichten erforderlich.

Damit hierbei aber keine Fehler und Unbequemlichkeiten durch das Entwickeln zahlreicher Einzelfilme entstehen, wird eine zusammenhängende, einseitig gegossene, zur Aufnahme in sich vielfach gefaltete Filmfläche zur Verwendung gelangen, die man beim Entwickeln entfaltet und in eben diesem Zustand danach auswertet. Das Aussehen eines solchen Films ist ganz analog demjenigen der Aufnahmen 131 in der Filmtafel.

Über die Einzelheiten der photographischen Grundlagen des Analyseverfahrens wird nach Herstellung geeigneter, endgültiger Films eingehend zu handeln sein. Die hier gegebenen Resultate fussen auf der Zählung der Schichten, welche die fraglichen Linien noch enthalten.

Bezüglich der Verwendungsform des Analysenmaterials ist noch zu bemerken, dass die Frage des Zerteilungsgrades zu prüfen ist. Sowohl die Feinheit des Einbettungsstoffes als die der eingebetteten Stoffe könnte von Einfluss auf die Intensität sein. Indessen wird dies

---

[1]) Schlechter, Physik. Zeitschr. **24**, 23 (1923). — Bouwers, Zeitschr. f. Physik **14**, 374 (1923).

hier lange nicht den Einfluss haben, wo der Stoff als Bremskörper verwandt wird, als etwa da, wo der Probestoff als Beugungskörper angewandt wird und die Intensität der Linien stark von der Korngrösse (beim Debye-Verfahren) abhängt. Dies rührt daher, dass die zufällige Orientierung der reflektierenden Körner mit zunehmender Grösse, d. h. abnehmender Teilchenzahl nach der Wahrscheinlichkeitsrechnung immer ungleichmässiger wird. Von dieser Orientierung aber hängt die Menge des reflektierten bzw. abgebeugten Röntgenlichtes ab.

Anders liegen hier die Verhältnisse, wo man von der Orientierung des Bremsstoffes unabhängig ist. Denn die erregten Atome senden nach der allgemeinen Auffassung die charakteristischen oder Eigenstrahlen nach allen Seiten gleichmässig aus.

Hierfür kommen nur Atome der äussersten Schichten in Frage. Da in einem Zwei- oder Mehrstoffsystem die jeweiligen Grenzflächen mit dem Einbettungsstoff gemeinsam von beiden oder sämtlichen Komponenten gebildet werden, diese Grenzflächen aber vor allem die Ausgangspunkte der Eigenstrahlung sein werden, da in ihnen die Bremsung stattfinden muss, so dürfte die Grösse der Grenzfläche auf das Intensitätsverhältnis der Linien der verschiedenen Komponenten keinen Einfluss haben. Anders ist es mit dem Vergleichsstoff.

Trotzdem ist die experimentelle Prüfung dieser Frage in Angriff genommen. Sollte sich hierbei zeigen, dass die Korngrösse des Materials einen grösseren Einfluss hat, so könnte durch Zerkleinern und Aussieben geeigneter, gleichgrosser Fraktionen von Untersuchungs-, Einbettungs- und Vergleichsstoff die Methode dennoch auf eine feste Grundlage gestellt werden. Aber auch an eine molekular-disperse Zerteilung wäre zu denken, indem der Probestoff gelöst und das Einbettungsmaterial damit getränkt wird. Dieser Gedanke weist auch einen Weg zur Analyse von Flüssigkeiten, die an dem Einbettungsmaterial adsorbiert nach genügender Belichtungszeit ebenfalls nachweisbar sein werden.

Ergebnis.

Es wird eine Methode angegeben und im Prinzip experimentell durchgeführt, die es gestattet, eine quantitative Analyse beliebiger Elemente durch Röntgenstrahlen (ausser *H* bis *Na*) auszuführen.

Das Verfahren besteht darin, dass der Analysenstoff mit einem Vergleichsstoff in einem röntgenographisch indifferenten Einbettungsstoff in geeigneter Konzentration und bestimmter Zerteilung suspendiert wird.

Die Stoffmengen werden aus dem Intensitätsverhältnis der Linien des Analysenstoffes und des Vergleichsstoffes ermittelt.

Die Intensitätsverhältnisse der Linien werden stets auf einem oder mehreren, von nur einer Aufnahme herrührenden Films gemessen, also unabhängig von den Schwankungen des Röntgenbetriebes, indem entweder photometriert wird oder Körner gezählt werden oder, bei Anwendung einer Anzahl von Filmen hintereinander, die Intensität aus der Zahl der durchstrahlten Schichten ermittelt wird.

Es kann hinzugefügt werden, dass der Erfolg dieser Methode, bei der ein für eine Glühkathodenröhre sehr bedenkliches System: eine Graphitpastille mit allen denkbaren Einschlüssen, Lösungs- und Bindemitteln, nur möglich war durch die vom Verfasser geschaffenen Voraussetzungen:

Eine höchst wirksame Quecksilberdampfstrahlpumpe[1].

Ein zuverlässiges Röntgenverfahren bei relativ niedrigem Vakuum (siehe Bd. 107, S. 163 und Filmtafel).

Eine „analytische" Röntgenröhre mit leicht auswechselbarer und doch an der Antikathode festsitzender Analysensubstanz, sowie leicht ersetzbarer Glühkathode einfachster Form (siehe Bd. 107, S. 168).

β) Auswertung und Versuchsergebnisse.

Die Auswertung der Films bzw. der Lage der Linien ist in der Filmtafel gegeben.

Hinsichtlich der Folgerungen mögen die Films selber zwecks vorurteilsfreier Betrachtung vorgelegt werden; obwohl sie technisch noch unvollkommen sind, geben sie ganz klare Antworten[2] (siehe Filmtafel S. 54/55).

Weiteres Material wird nach Erhalt geeigneter Filmschichten in späteren Abhandlungen gegeben.

Die Filmtafel enthält als Nr. 137 und 138 Fensteraufnahmen zwecks Kontrolle der Röntgenstrahlung und richtiger Abblendung, oben Nr. 113 eine Serie von Fensteraufnahmen in weiterer Entfernung mit steigenden Belichtungszeiten, um das gleichmässige Arbeiten der Röntgenapparatur zu kontrollieren (siehe Bd. 107, S. 177).

---

[1] Siehe Zeitschr. f. Techn. Phys. 3, 369 (1922) und Monogr. Techn. Teil.

[2] Sie wurden vor einem Auditorium projiziert und von den Hörern mit aller Sicherheit ausgewertet.

Darunter folgen die beiden Filme 141 a und b, welche die Analyse einer Messingmischung mit gleichem Gehalt an Kupfer, Zink und Eisen darstellen. Zwecks Vermeidung der *Zn*-Verdampfung wurde sehr vorsichtig exponiert.

Am besten geben die Filme 131 a—d und 133 a—d die Methode wieder. 131 enthält gleiche *Cu*- und *Fe*-Mengen, 133 enthält doppeltes *Cu*, was noch auf dem Film 133 d sichtbar ist im Gegensatz zu 131 d. Die Prozentgehalte beziehen sich hier auf die Gesamtsubstanz, da ja die Unterscheidungsmöglichkeit des relativen Gehaltes an *Cu* an sich interessiert. Zur Bestimmung des *Cu*-Gehaltes der eigentlichen Analysensubstanz ist eine feinere Dosierung der Mengen des Vergleichsstoffes und Vermehrung der Filmschichten erforderlich.

3. Möglichkeit zur Erweiterung der Chemischen Analyse auf die Elemente niedrigen Atomgewichts.

α) Kristallographische Grundlagen.

Die chemische Analyse durch Röntgenstrahlen ist bekanntlich nur bis herab zum Natrium geglückt. Die Röntgenspektra der anschliessenden niederen Elemente sind bisher unbekannt, wenigstens mit Hilfe der bisher erörterten Methoden mit Beugungskristallen nicht zu erhalten. Das liegt daran, dass die Gitterkonstanten der Kristalle nicht über eine Grössenordnung von etwa $20 \cdot 10^{-8}$ cm hinausgehen (Zucker). Die extrapolatorisch zu berechnende Wellenlänge der *M*-Strahlung von Fluor wäre aber etwa 15 bis $20 \cdot 10^{-8}$ cm. Also lässt sich diese Strahlung nicht zur Interferenz an Kristallen bringen, da in der Gleichung

$$n \cdot \lambda = 2d \cdot \sin \varphi,$$

wo $2d$ die Gitterkonstante bedeutet, für $\sin \varphi = 1$, $\varphi = 90^\circ$, und unter Beschränkung auf die erste Ordnung $n = 1$ höchstens

$$\lambda = 2d$$

werden kann. In Wirklichkeit müssen aber kleinere Winkel unter 60°[1]) verwandt werden, also etwa

$$\lambda \leqq 0{\cdot}8 \cdot 2d.$$

Hiermit ist also, wie auch die Praxis gezeigt hat, die natürliche Grenze beim Natrium erreicht.

Es sind aber W e g e d e n k b a r, h i e r w e i t e r z u k o m m e n. Und ein solcher soll hier skizziert werden, da er bereits experimentell mit

---

[1]) Siegbahn, Jahrb. d. Rad. und El. 8, 335 (1916).

Aussicht auf Erfolg beschritten worden ist. Da er aber in den folgenden Publikationen genau beschrieben werden wird, kann hier nur das Grundsätzliche gebracht werden.

Während man bisher in den einfachen Kristallen keine höheren Gitterkonstanten gefunden hat, wären solche denkbar in komplizierteren Kristallen, wenn man sich solche als zusammengesetzt denkt aus etwa zwei Gittern, die unabhängig voneinander sind, so dass das eine in seiner Wirkung das andere überlagerte.

Diese Auffassung ist insofern experimentell begründet und daher zulässig, als bei den bisher erfolgten Gitterbestimmungen, die etwa von *H*-, *N*- oder *O*-Atomen gebildeten Gitter nicht in Betracht kommen gegenüber den von schwereren Atomen wie *K*, *Ca* usw. gebildeten Gittern. Ja, man kann bisher die Lage der *H*-, *N*-, *O*-Atome meist nicht oder nur angenähert bestimmen.

Übersetzt man nun diese Verhältnisse in ein höheres Gebiet der Atomgewichte, so wäre es denkbar, dass Gitter von *Na*, *K*, *Ca*, mit *Cl* und anderen leichten Anionen zurücktreten könnten gegen Gitter von schweren Kationen, wie *Ag*, *Rb*, *Cs*, *Ba*, *Ra* etwa mit gleichen Anionen. Solche könnte man aber in gut ausgebildeten oder geeignet dargestellten Mischkristallen erhalten. Auch an organische Silber- oder Platinsalze und dergleichen wird gedacht.

Die Herstellung solcher Kristalle gelingt nach zwei Methoden. Entweder durch Mischung oberhalb und Tempern unterhalb des Schmelzpunktes der Schmelze[1]) oder durch Kristallisation aus Lösung[2]); nach Vegard[3]) soll sie auch bei kaltem Lagern oder Mischen eintreten.

Es ist aber bisher noch nicht geglückt, eindeutig zu beweisen, dass in solchen Mischkristallen die Atomverteilung eine regelmässige ist. Diese Frage ist von Laue[4]) verneint worden und Arbeiten von Vegard[5]) sprechen auch experimentell dagegen. Allerdings ist in letzteren Arbeiten über die Herkunft oder Vorgeschichte der Mischkristalle nichts gesagt, so dass also hier noch eine Entscheidung aussteht.

---

[1]) Tammann, Zeitschr. f. anorg. und allg. Chemie **90**, 297 (1915) und später, siehe Anmerkung 1 auf folgender Seite.

[2]) Krüger und Finkes Verfahren siehe bei Valeton, Ber. d. Ges. d. Wiss. zu Leipzig **67**, 4 (1915).

[3]) Zeitschr. f. Physik **5**, 393 (1921).

[4]) Ann. d. Physik **56**, 497 (1918).

[5]) Physik. Zeitschr. **18**, 93 (1917).

Die Tammannschen Arbeiten aber über die Resistenzgrenzen der Mischkristalle[1]) und die Stellungnahme Nigglis[2]) zu dieser Frage zeigen, dass eine experimentelle Bearbeitung und Entscheidung der Frage der Atomverteilung schon aus allgemeinen Gründen sehr interessant wäre[3]).

Nun kommt zu diesen allgemeinen der eben genannte spezielle und sehr praktische Grund, Kristalle für die Röntgenanalyse der niederen Elemente zu erhalten.

Welche Struktur müssten solche Mischkristalle haben? Bei kubischen Kristallen käme ganz besonders eine Einlagerung eines flächenzentrierten Würfelgitters der schwereren Kationenart in das einfache Würfelgitter der leichteren Kationenart in Betracht. Ist das Verhältnis der ersteren zur letzteren 1 : 7 so ist ein derartig ineinandergelagertes Mischkristallgitter möglich wie die Zeichnung Fig. 2 und die Abbildung des Modelles (Fig. 3) zeigen.

[Fig. 1 enthält den sogenannten inversen Brennfleck, der früher erwähnt wurde, hier nachträglich (siehe Bd. 107, S. 174, Anm. 1).]

Das Modell[4]) zeigt aber auch, auf eine Würfelecke gestellt, dass die Kationenebenen, welche parallel zu einer durch die Flächendiagonalen gelegten Ebene verlaufen, abwechselnd nur von leichten Kationen und beiderlei Kationen besetzt sind. Die Flächenbelegung dieser Ebenen ist

1. Ebene: 4 leichte 0 schwere
2. „ : 3 „ 1 „

Es hängt nun also nur von der Wahl der Atomgewichte der Kationen ab, wieviel stärker die Wirkung der schwereren Kationen ist.

Die Gitterkonstante dieses überlagerten Gitters ist aber der Netzebenenabstand der schwerer belegten Ebenen unter sich. Das heisst die Gitterkonstante 2d wäre doppelt so gross als bisher. Das Einfallslot ist hierbei senkrecht zur Oktaederfläche gedacht.

Es gibt eine grössere Anzahl von Systemen, die bei dieser Richtung ein Massenbelegungsverhältnis von etwa 12 : 8 ergeben. Es gibt

[1]) Tammann, Zeitschr. f. anorg. und allg. Chemie **107**, 1 (1919).

[2]) Zeitschr. f. Krist. **56**, 533 (1922).

[3]) Anm. b. d. Korr.: Tammann teilt in einer neueren Arbeit (Zeitschr. f. anorg. und allg. Chemie **130**, 242 (1923) noch unveröffentlichte Versuche Wevers mit, die eine regelmässige Atomverteilung nicht festgestellt haben. Es hängt hier natürlich alles vom Herstellungsverfahren der Mischkristalle und von der Röntgenmethodik ab.

[4]) Hergestellt mit Hilfe der zerlegbaren Raumgitter-Modelle des Verfassers [Zeitschr. f. Krist. **57**, 551 (1923)].



Fig. 1.

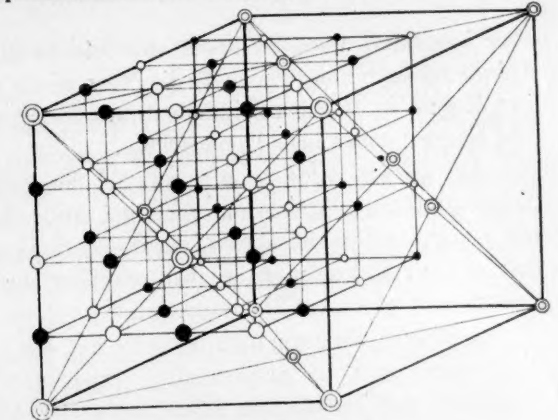


Fig. 2.

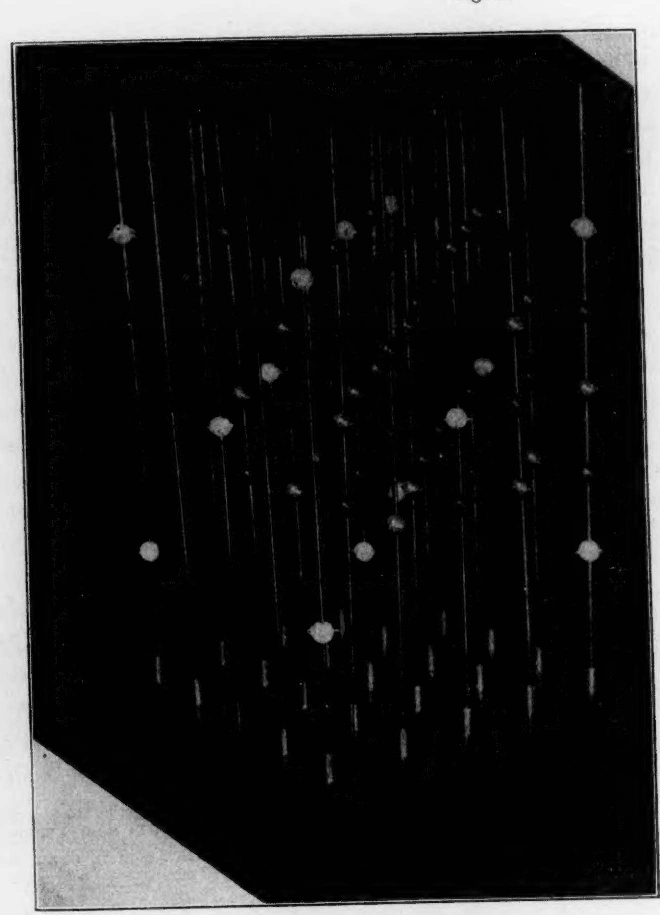


Fig. 3.

aber besonders auch Systeme, wo (leichte Kationen und gemeinsame Anionenebenen mitgerechnet) die Massenbelegungen sich verhalten wie 12 : 7 : 8 : 7 in direkt aufeinanderfolgenden Ebenen. Die Ebene mit der 12-Belegung muss also hervortreten.

Auf diesem Wege ist also sowohl der Nachweis der regelmässigen Atomverteilung möglich als auch bei Auftreffen längerer, als der bisher benutzten Röntgenwellen, deren Interferenzerscheinung zu erhalten. Das ist der vom Verfasser beschrittene Weg zur Auffindung der Röntgenspektra der niederen Elemente.

In diesem Zusammenhang kann auf die rein kristallographischen Rechnungen und die ausgedehnten experimentellen Einrichtungen des Verfassers zur künstlichen Züchtung geeigneten Kristallmaterials nicht eingegangen werden.

Auch die chemischen Vorbereitungen zur Auswahl und Herstellung der geeigneten Systeme bedürfen einer gesonderten Darstellung.

Die Prüfung der hergestellten Kristalle geschieht ausser nach der Braggschen Methode auch nach der Debyemethode[1]. Das endgültige Ergebnis ist noch nicht sichergestellt. Bei dem aktuellen Interesse dieser Frage könnte die Darlegung des beschrittenen Weges sicher zu mancherlei Anregungen führen, als deren eine das in diesem Zusammenhang Gebrachte einstweilen aufzufassen ist.

Ergebnis: Es wird eine Möglichkeit dargelegt, durch Mischkristalle besonderer Zusammensetzung überlagerte Raumgitter zu erhalten mit doppeltem und vierfachem Netzebenenabstand. Durch diese Netzebenen könnten daher Wellenlängen von doppelter Grösse zur Interferenz gelangen (natürlich im Vakuum).

Diese Erweiterung der Grösse der Gitterkonstanten würde genügen, um die Röntgenspektra der Elemente unter Natrium zu erhalten.

Die Untersuchungen hierüber sind seit längerer Zeit im Gange und es liessen sich bisher eine Reihe von Systemen finden und herstellen, die die gewünschten Vorbedingungen erfüllen.

Damit würde also die letzte Einschränkung bezüglich der Chemischen Analyse durch Röntgenstrahlen ebenfalls fallen.

---

[1] Ausserdem dürfte sich eine von Herrn Professor Schaum dem Verfasser vorgeschlagene, modifizierte Bragg-Methode auch hierfür vortrefflich eignen, deren Ausarbeitung gemeinsam begonnen worden ist.

β) Röntgenologische Grundlagen.

Der endgültigen Lösung der soeben behandelten Aufgabe stehen aber noch röntgentechnische Schwierigkeiten entgegen. Die in Frage stehenden Wellenlängen entstehen teilweise unter ganz anderen Anregungsbedingungen, als die bisherigen. Jedenfalls sind wesentlich niedrigere Anregungsspannungen erforderlich, die am besten von einer Hochspannungsbatterie mit leicht zu beherrschender Hochspannung geliefert werden. Der Verfasser hofft dann mit völlig monochromatischer Strahlung die Versuche durchführen zu können.

Bei diesen Arbeiten wird die obige Einbettungsmethode des Bremskörpers wichtige weitere Dienste leisten.

4. Sonstige Methoden der Chemischen Analyse durch Röntgenstrahlen.

a) Lichtelektrische Methoden.

Während die Methode der Erzeugung von Röntgenspektren durch Beugung bisher ihre Grenze bei einer Wellenlänge von 13 ÅE infolge zu kleiner Gitterkonstante hatte, haben andere indirekte Methoden keine derartige Grenze. Von diesen ist die lichtelektrische von Bedeutung geworden. Röntgenstrahlen lösen beim Auftreffen auf Materie einen lichtelektrischen Effekt aus, den man durch geeignete Anordnung als einen Aufladungseffekt messen kann. Diese Aufladung ist abhängig von der Wellenlänge oder der Röhrenspannung der die Strahlung erzeugenden Röhre.

Lässt man also die Spannung einer Röhre sukzessive steigen, so erhält man eine Aufladungskurve. Solche Kurven enthalten nun einen oder mehrere Knicke, die folgende Ursache haben. Solange die Spannung den Wert für eine bestimmte Eigenstrahlung gemäss dem $e \cdot V = h\nu$ Gesetz nicht erreicht, wird in der Röhre nur Bremsstrahlung erzeugt. Kommt nun bei einem Wert die Eigenstrahlung hinzu, so tritt eine Zunahme der Aufladung ein, also eine Diskontinuität oder Knick in der Kurve.

Diese Methode liess sich nun ohne grundsätzliche Schwierigkeiten auch auf sehr niedrige Anregungsspannungen (bis herab zu 10 Volt) verfolgen und es gelang, die Eigenstrahlung z. B. von Kohlenstoff, Bor und Sauerstoff zu extrapolieren. Die hierher gehörigen ausländischen Arbeiten, insbesondere von Dember, Kurth, Mohler und Foote,

Holweck u. A., finden sich kurz zusammengestellt bei Cermak[1]) und sollen nicht näher behandelt werden.

Für die chemische Analyse bringen sie grundsätzlich eine weitere Methode, die auch weiter herabreicht als bis zum Natrium. Dessauer[2]) glaubt diese Methode für einen quantitativen Nachweis besser verwenden zu können als die Kristallmethoden, da die Aufladungsmessung einen hohen Grad von Genauigkeit besitzt. Ob jedoch eine so diffizile Methode, wie die lichtelektrische, eine praktische Zukunft haben wird, lässt sich noch nicht sagen. Jedenfalls muss hierbei sehr sauber und im höchsten Vakuum von der Glühkathode bis zum Aufladekörper gearbeitet werden. Wie sehr aber die lichtelektrischen Effekte vom Gasgehalt der Aufladeplatte abhängen, wurde gerade in jüngster Zeit von zahlreichen Forschern gezeigt, ja es ist möglich, dass lichtelektrische Effekte an völlig entgasten Stoffen überhaupt nicht auftreten.

Da der Vakuumspektrograph[3]) des Verfassers auch hierfür eingerichtet ist, kann die lichtelektrische Methode bei der Auffindung und Kontrolle der Spektra der niederen Elemente zum Vergleiche herangezogen werden. In dem bisher bekannten Gebiet dürfte die photographische Methode ohne Zweifel den Vorzug verdienen, zumal sie nunmehr auch für quantitative Fragen der Analyse ausgebaut worden ist.

b) Probesystem als Beugungskörper.

Interessant sind noch Versuche, Rückschlüsse auf die qantitativen Stoffverhältnisse in Mehrstoffsystemen zu erhalten, wenn man diese nicht als Bremskörper, sondern als Beugungskörper verwendet. Hierbei wird angenommen, dass sich die Gitter durch gegenseitige Einlagerung von Stoffen beeinflussen und deformieren.

Ein solcher Einfluss ist sicher vorhanden und es sind auch von Kirchner[4]) einige Zahlengrenzen für die betreffenden Stoffe daraus abgeleitet worden. Eine allgemeinere Methode wird sich aber hierauf nicht aufbauen lassen, da die Gitter sehr von der Vorgeschichte des Materials abhängen und die Deformationen so klein sind, dass sie nicht kontinuierlich in Erscheinung treten dürften.

Dies ist ja auch nicht das Ziel bei jenen Untersuchungen gewesen. Die Erscheinung wird aber dennoch auch für den Chemiker beachtenswert und nützlich sein, wo andere Mittel versagen.

---

[1]) Siehe oben S. 953.

[2]) Pat. Anmeldung D. 38736. 13. 12. 1920.

[3]) Physik. Zeitschr. **23**, 463 (1922).

[4]) Ann. d. Physik **69**, 59 (1922).

Für reine Stoffe ist der chemische Identitätsbeweis zweifellos durch quantitative Strukturauswertung möglich. Hat man nämlich Form und Abmessung des Raumgitters bestimmt, so ist in der Regel nur ein einziger Stoff vorhanden, der diese Daten aufweist[1]).

Damit sind alle analytischen Methoden im Prinzip beschrieben, die bisher bekannt und angewandt sind.

> Ergebnis: Auch die lichtelektrische Methode ist prinzipiell zur Analyse, gerade auch der niederen Elemente geeignet. Ob sie für die Praxis einfach genug und für qantitative Auswertung geeignet ist, ist noch nicht bekannt geworden, da Zahlen in der Literatur noch fehlen.

Eine grosse wissenschaftliche Bedeutung aber hat die Methode, auf die zum Schluss dieser Abhandlung nunmehr eingegangen werden mag.

5. Die Frage des kontinuierlichen Überganges zwischen Ultravioletten- und Röntgenstrahlen.

Nachdem durch die Interferenzfähigkeit die Natur der Röntgenstrahlen als elektromagnetische Wellenerscheinung sichergestellt war, begann natürlich sofort die Untersuchung der weiteren Frage, ob von den Röntgenwellen zu den Lichtwellen eine kontinuierliche Folge von Frequenzen führe oder eine Lücke bestehe, wie etwa zwischen Wärme- und elektrischen Wellen. Anfangs schien in der Tat eine solche Lücke und damit etwa doch ein wesentlicher Unterschied zwischen Ultraviolett- und Röntgengebiet zu bestehen.

Von der Röntgenseite her war man, wie erwähnt, nach der exakten Kristallmethode bis $10 \cdot 10^{-8}$ cm oder ÅE gelangt. Nach der lichtelektrischen oder einer Absorptionsmethode von Holweck[2]) kommt man extrapolierend auf etwa $375 \cdot 10^{-8}$ cm bzw. $493 \cdot 10^{-8}$ cm (Molybdän bei 25 Volt Anregungsspannung). Noch weiter gelangte in jüngster Zeit O. Stuhlmann[3]), der Röntgenlinien des *W* bis 2800 und des *Fe* bis 3763 ÅE fand.

Von der ultravioletten Seite her ist man gleichfalls in den letzten Jahren weit vorgedrungen, nachdem die Schumannschen Grenzen von etwa 1200 ÅE, die durch die Absorption in Flussspat gegeben waren, durch reflektierende Metallgitter gebrochen waren. Besonders

[1]) Davey, Journ. Opt. Soc. Amer. Vol. **5**, 490 (1921).
[2]) Compt. rend. **171**, 849 (1920); **172**, 439 (1921); ref. Chem. Zentr. **3**, 13 (1922).
[3]) Science **56**, 344 (1922).

sind hier Mc. Lennan[1]) und Lymann[2]) zu nennen, die Linien von Kohlenstoff und Helium bis herab zu rund 500 ÅE photographiert haben sowie Millikan[3]), der bis zu 136 ÅE gelangt ist für Aluminium- und Heliumlinien. Damit haben sich die beiden Gebiete bereits auf einem schmalen Intervall überdeckt. Da jedoch die Ergebnisse zahlenmässig auf ganz verschiedenen Grundlagen stehen, ist die Frage noch nicht endgültig entschieden, obwohl prinzipiell nicht mehr zu zweifeln ist, dass die Ultraviolettspektren in das Gebiet der Röntgenspektra übergehen und umgekehrt.

Für die letzte zahlenmässige Ausfüllung der Lücke ist die oben genannte Erweiterung der Kristallmethode der Röntgenstrahlen von so grosser Bedeutung, dass sie schon deshalb ins Auge gefasst worden ist.

Schliesslich wäre noch zu fragen, wie man von der Ultraviolettseite unter 100 ÅE vorzudringen vermöchte.

Hier scheint die Grenze der feinsten Gitterabstände der Metallreflexionsoptik erreicht zu sein.

Welcherlei Beugungssysteme wären hier noch denkbar? Die Kristallgitter hören bei 10 ÅE auf. Ob solche von 20 bis 40 ÅE ihren Einfluss erkennen lassen, steht noch aus. Jedenfalls wird wohl die Grössenordnung von 100 ÅE nicht wesentlich überschritten werden.

Es muss also für das Gebiet um 100 ÅE etwas Neues gefunden werden. Es wäre nicht unmöglich, dass sich im Pflanzen- oder Tierreich regelmässige Gebilde fänden; richtiger aber scheint dem Verfasser ein künstlicher, planmässiger Weg. Es wäre denkbar, dass sich mit kurzen (etwa 500 ÅE) stehenden Wellen Zenkergitter herstellen liessen. Wenn solche in Systemen in gequollenem Zustand erzeugt und in eingetrocknetem Zustand als Beugungskörper verwandt würden, so wäre das Gebiet unter 500 ÅE zu erschliessen mit Röntgeninterferenzen an diesen Gittern.

Die glänzenden Arbeiten von Zenker, Wiener, Lippmann lassen eine solche Möglichkeit nicht als Phantasie erscheinen. Da jedoch äusserste Anforderungen an Zeit und Geschick hierfür notwendig sind, hat der Verfasser mit der Verwirklichung dieses Gedankens bisher gezögert.

Da ihm jedoch die Materialien auch für die Ultraviolettausstattung des Spektrographen zugesichert sind, wird die Bearbeitung des Grenzgebietes von beiden Seiten möglich werden.

---

1) Trans. Proc. Roy. Soc. Canada, 15. Mai 1921; ref. Chem. Zentr. 3, 474 (1922).

2) Phil. Mag. 41, 814 (1921).

3) Proc. Nat. Acad.; Ref. Phys. Ber. 3, 424 (1922).

Dass aber in diesem Grenzgebiet gerade für die Chemie eine Fülle von Material liegen wird, geht daraus hervor, dass nach der Bohrschen Theorie und allen bisherigen Erfahrungen die Elektronen in den äussersten Niveaus mit ihren grossen Wellenlängen für das chemische Verhalten massgebend sind.

Die Firma C. Schleussner unterstützte mich bei den obigen Untersuchungen durch Lieferung von Filmmaterialproben. Insbesondere danke ich Herrn Dr. W. Schleussner für sein Interesse und die Zusage, die recht hoffnungsvolle Qualität seiner neusten Fabrikate auf das für die hier genannten Zwecke erforderliche Höchstmass zu fördern.

Röntgenographisch-chemische Untersuchungen. IV.

Hochvakuum-Messinstrumente.

Von

Hugo Stintzing.

[Teil einer Habilitationsschrift[1]) aus dem Physik.-chem. Institut der Universität Giessen.]

(Mit 2 Figuren im Text.)

(Eingegangen am 28. 4. 23.)

1. Prinzipien der Hochvakuummessung.

Die Notwendigkeit der Verwendung von Vakuummetern bei röntgenographischen Arbeiten ist an mehreren Stellen der vorstehenden Arbeiten[2]) hervorgehoben worden. Da der Verfasser auf dem Gebiet der Vakuummessung eigene und insbesondere die bisherigen im Messbereich überholende Instrumente angegeben hat, soll das Wichtigste über die Vakuummessung hier gesagt und sollen einwandfreie Instrumente beschrieben werden. Zunächst aber ist hier darauf hinzuweisen, dass man in der Chemie unter Hochvakuum im allgemeinen einen ganz anderen Druckbereich versteht, als in der Physik, in der streng genommen von einem Hochvakuum erst unterhalb 10^{-7} mm *Hg* gesprochen wird. Der technische und chemische Sprachgebrauch setzt die Grenzen viel höher bis etwa 1 mm *Hg*, da man in der Chemie, z. B. bei Hochvakuumdestillationen, immer den Eigendampfdruck des

---

[1]) Die vollständige und erweiterte Habilitationsschrift erscheint als Monographie: „Die Röntgenspektroskopie im Dienste der Chemie" bei der Akad. Verlagsgesellschaft in Leipzig; im folgenden kurz als Monogr. bezeichnet. Mit dieser Abhandlung IV. kommt die Reihe der Publikationen zum Abschluss, soweit sie der Habilitationsschrift entnommen sind.

[2]) Zeitschr. f. physik. Chemie **107**, 171, 174, 180 (1923).

Destillates haben wird. Es soll nun hier nicht etwa eine neue Grenze festgesetzt werden; da aber die physikalische Mindestgrenze für die chemischen Bedürfnisse bisher die Höchstgrenze darstellte, sind hier beide Gebiete zu behandeln.

Prinzipiell dienen zur Vakuummessung vor allem folgende physikalische Vorgänge in Gas- oder Dampfatmosphären von zunehmender Verdünnung:

1. Kompression des verdünnten Gases auf ein messbares Volumen unter bekanntem Druck.
2. Änderungen der Entladungserscheinung und Entladungsspannung durch eine angeschlossene Kathodenröhre.
3. Änderung der Stromstärke bei teilweise glühelektrischer Entladung durch eine angeschlossene Glühkathoden- oder Elektronenröhre.
4. Änderung der Radiometerwirkung.
5. Änderung der Wärmeleitung.
6. Änderung des elektrischen Widerstandes von Drähten u. a.

Betreffs einiger anderer Möglichkeiten sei auf die Zusammenstellung in Goetz, Physik und Technik des Hochvakuums[1]) verwiesen.

Von den letzteren und den vorstehenden Verfahren haben sich fast nur die beiden ersten allgemeiner durchgesetzt, weil beide relativ einfach und das zweite sehr schnell auszuüben sind. Die anderen erfordern feinere Messinstrumente und grössere Sorgfalt bei der Ausübung. Keines von allen Verfahren ist für alle Messbereiche gleich brauchbar oder genau genug.

Das Kompressionsverfahren, das sich auf das Gasgesetz

$$p \cdot v = \text{const.} = p' \cdot v'$$

gründet, ist bis zu 10^{-4} mm Hg anwendbar. Das Entladungsverfahren reicht weiter, ist aber wesentlich ungenauer, da es von zahlreichen nicht exakt beherrschten Umständen abhängt und die Änderungen nicht so streng definierbar sind, wie die der Höhe einer Quecksilbersäule beim ersteren Verfahren. Da es aber bei den Vakuummessungen fast ausschliesslich auf die Grössenordnung ankommt, ist es dennoch fast überall verwendungsfähig.

Während das erstere zu einer Messung mindestens zwei Minuten braucht, kann mit dem letzteren zu jeder Zeit sofort und in beliebig kurzen Zeitabständen gemessen werden. In allen Fällen aber muss sich die Messmethode auf den Vergleich mit der meist durch die Kompressionsmethode gewonnenen Skala, ausgedrückt in mm Hg, stützen.

---

[1]) Sammlung Vieweg, Bd. **64** (1922).

Schon aus diesem Grunde bleibt die Kompressionsmethode unersetzlich. Würde es gelingen, sie weiter auszudehnen, so hätte dies also nicht nur durch die erweiterte Anwendbarkeit eine technische, sondern auch durch die Ausdehnung der Massskala über die bisherige Grenze von 10^{-4} mm Hg hinaus eine wissenschaftliche Bedeutung. Dem Verfasser ist dies nun gelungen, indem er die Gründe für die bisherige Begrenzung der Methode aufsuchte und Mittel zur Behebung der Hinderungsgründe suchte.

2. Erweiterung der reinen Kompressionsmethode.

Das Kompressionsverfahren besteht bekanntlich darin, dass das hochverdünnte Gas, dessen Verdünnung gemessen werden soll, in einem abgeschlossenen Gefäss durch eindringendes Quecksilber zusammengepresst wird. Man misst das Volumen und den Druck, unter dem es nun steht; letzteres ergibt sich aus der Differenz des Quecksilberniveaus im Messsystem und in einem parallelen Steigrohr.

Das Verfahren benutzt also (flüssiges) Quecksilber zur Kompression. Der Messbereich $\frac{1}{n}$ eines auf diesem Prinzip beruhenden Vakuummeters ist nun bedingt durch das Verhältnis des kleinsten ablesbaren (Kompressions)-Volumens v zu dem Gesamtvolumen V des Messsystems. Da man v nicht unter 10 cmm machen bzw. einwandfrei ablesen kann, so hängt der Messbereich also von V vor allem ab.

Aus

$$\frac{v}{V} = \frac{1}{n}$$

folgt

$$n \cdot v = V,$$

das heisst für $v = 10$ cmm:

$$V = n \frac{1}{100\,000} \text{ in Litern.}$$

Wird also ein Messbereich von 10^{-4} mm Hg verlangt, so muss wegen

$$\frac{1}{n} = \frac{1}{10000}$$

$$V = \frac{10000}{100000} = 0{\cdot}1 \text{ Liter sein.}$$

Bei

10^{-5} mm $\quad V = 1$ Liter

10^{-6} mm $\quad V = 10$ „ usw.

1 Liter Quecksilber muss also mindestens zur Ausfüllung des Messvolumens bei einem 10^{-5}-Instrument verwandt werden. Das sind über 13 kg und das ist schon das Äusserste, was an Kosten und Gewicht aufgebracht werden kann.

Der Verfasser hat ein solches Instrument ausführen lassen; es entspricht, von dem oberen Teil des Messsystems abgesehen, dem der Fig. 2, S. 76. Schon die Herstellung der 1 Liter-Kugel war nur möglich durch Unterteilung in eine Haupt- und eine Nebenkugel, welch letztere zur Hauptkugel passend genau ausgewogen und geblasen werden konnte. Das Instrument erfüllt seinen Zweck vollkommen, aber es ist an der Grenze des Möglichen, schon weil die Herstellung von 13 kg reinsten Quecksilbers und die Trockenhaltung nicht leicht ist.

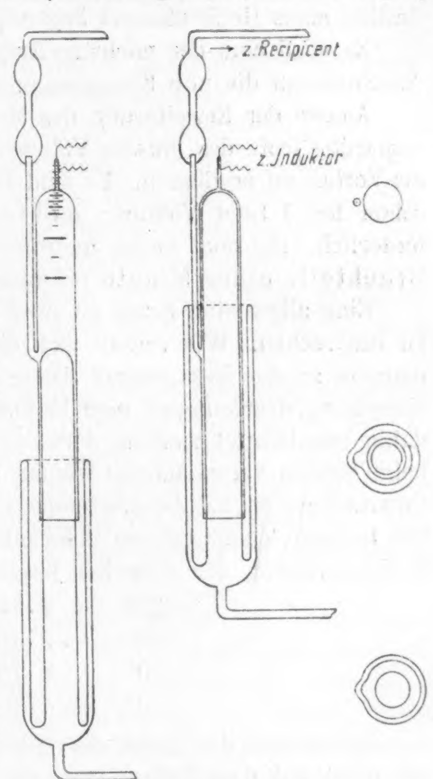


Fig. 1.

Die Überwindung dieser Grenze (praktisch also bei 10^{-4} mm *Hg*) gelang nun durch Anwendung eines an sich starren aber in das zylindrische Messgefäss hineinschiebbaren Verdrängungskörpers an Stelle des Quecksilbers, wie dies die Fig. 1 zeigt. Passen beide Teile knapp ineinander bei guter mechanischer Führung, so ist lediglich zur Abdichtung eine röhrenförmige Barometersäule erforderlich. Das feststehende Messsystem hat eine Teilung in Bruchteile seines Gesamtvolumens bei 0·5, 0·2, 0·1, 0·01 usw. Es schliesst sich eine Kapillare an, deren Gesamtvolumen 100 mal 10 cmm beträgt mit einer entsprechenden Teilung in 100 Teile und einem Rohrquerschnitt der Kapillare, welcher wegen der Adhäsion nicht mehr unterschritten werden kann.

Da nunmehr das Messsystem bequem die Grösse von 10 Liter erreichen kann, ist also der Messbereich auf 10^{-6} mm *Hg* erweitert. Auch ein 100 Liter-System wäre ausführbar. Dies dürfte aus dem

wissenschaftlich-prinzipiellen Grunde der Erweiterung der Messskala sicher einmal geschehen. Für die Praxis hat das aber keinen Sinn, da es zu lange dauert, bis 100 Liter auf so hohes Vakuum ausgepumpt sind. Immerhin ist aber die prinzipielle Erweiterung um drei Zehnerpotenzen schon ganz erheblich, da man hier also mit der reinen Kompressionsmethode an jene Stelle gelangt ist, wo die physikalische Definition eines Hochvakuums beginnt, d. h. bei 10^{-7} mm *Hg*[1]).

Es wird eine der nächsten Aufgaben des Verfassers sein, hier den Anschluss an die alte Kompressionsmethode direkt herzustellen.

Ausser der Erweiterung des Messbereiches und der Quecksilberersparung trotz des grossen Volumens ist noch die kurze Messungszeit als Vorteil zu erwähnen. Es sind bei den alten Instrumenten (Fig. 2) schon bei 1 Liter Volumen mehrere Minuten Zeit zur Messung erforderlich. Bei dem neuen Instrument sind aber bei jeder Grösse nur Bruchteile einer Minute erforderlich.

Eine allgemeine Frage ist noch bei der Messung so hoher Vakua zu besprechen. Wie verhält sich die Eigenspannung des Quecksilberdampfes zu der Messgrenze? Diese Frage hat ja auch für die Quecksilberdampfstrahlpumpen eine Bedeutung und ist bereits von Gaede[2]) dahin beantwortet worden, dass die Dampfspannung des Quecksilbers beim Messen vernachlässigt werden kann. Die Sättigungsspannung des Quecksilbers ist bei Zimmertemperatur schon erheblich. Die Angaben bei tieferen Temperaturen schwanken etwas, es sei daher nur die Grössenordnung der neuesten bekannten Werte von Hill[3]) gegeben.

$$
\begin{aligned}
30^\circ &: \sim 4 \cdot 10^{-3} \text{ mm } Hg\\
20^\circ &: \sim 2 \cdot 10^{-3} \text{ mm } Hg\\
10^\circ &: \sim 8 \cdot 10^{-4} \text{ mm } Hg\\
0^\circ &: \sim 4 \cdot 10^{-4} \text{ mm } Hg.
\end{aligned}
$$

Der Einfluss des Quecksilbersdampfes ist bei den neuesten Pumpen, die nicht auf dem Diffusionsprinzip beruhen und daher auch Quecksilberdämpfe absaugen, erst recht zu vernachlässigen[4]). Tatsächlich misst man immer und anhaltend bedeutend niedrigere Werte, als sie der Sättigungsspannung entsprechen würden. Ausserdem arbeitet man vielfach mit Kühlaufsätzen oder Gasfallen für Kühlung mit flüssiger Kohlensäure oder flüssiger Luft. Man kann also praktisch die Eigenspannung

[1]) Siehe Gehrts, Zeitschr. f. Techn. Physik **1**, 61 (1920).

[2]) Ann. d. Physik **46**, 357 (1915).

[3]) Phys. Rev. **18**, 113 (1921).

[4]) Anmerkung bei der Korrektur: Auf die Bedenken Gaedes (Zeitschr. f. T. Phys. **4**, 365 (1923)) wird an anderer Stelle einzugehen sein.

des Quecksilbers in den Messinstrumenten vernachlässigen oder beseitigen (siehe S. 79). Bei allen vom Verfasser in dieser oder bisher veröffentlichten anderen Arbeiten genannten Messungen oder Arbeiten sind aber keine Gasfallen notwendig gewesen oder verwendet worden. Das bedeutet eine grosse Ersparnis, erzielt durch die neue Dampfstrahlpumpe des Verfassers[1]).

3. Erweiterung des Messbereiches durch Kombination von Kompressions- und Entladungsmethode.

Es bietet sich noch ein zweiter Weg zur Erweiterung des Messbereiches, den der Verfasser gemeinsam mit A. Pfeiffer beschritten hat. Der Grundgedanke ist der: Wenn durch ein Gas in dem zu messenden ursprünglichen Zustande der Verdünnung unter 10^{-5} mm unter den obwaltenden Versuchsbedingungen keine Entladung mehr hindurchgeht, wird es zunächst komprimiert und die Entladungserscheinung im komprimierten Zustande, und zwar im Kompressionsraume selbst zur Messung herangezogen.

Die Messgrenze der Entladungsmethode lässt sich dann um einen solchen Faktor erweitern, als die Kompression vom ursprünglichen, höchstverdünnten zum komprimierten Zustande beträgt. Da die Entladungsmethode bei etwa 10^{-5} mm *Hg*, nämlich beim Aufhören jeglicher Entladungen üblicher Spannungen durch ein Entladungsrohr, eine Grenze hat, so muss also die Kompression mindestens auf diesen Betrag erfolgen.

Es gelang nun schon durch eigene Handversuche, an einem $^{1}/_{10000}$ Wohl-Instrument, den oberen Teil der Kapillare als Entladungsröhrchen auszubilden, indem zwei winzige Aluminiumelektroden an Platindrähten eingeschmolzen wurden (Fig. 1 und 2). Dieser Entladungsraum hat einen Inhalt von 0·1 ccm oder 100 cmm bei einer Länge von 10 mm. Dies dürfte bereits der kleinste Raum sein, auf den komprimiert und in dem noch eine Entladungserscheinung beobachtet werden kann. $v = 100$ cmm und $p = 10^{-5}$ mm sind also die Werte, auf die sich die Methode stützen musste und konnte.

---

[1]) Anmerkung bei der Korrektur: Auf diesen Punkt muss auch deshalb erneut hingewiesen werden, weil Gaede bei einer Beschreibung dieser Pumpe [Zeitschr. f. Techn. Phys. **4**, 365 (1923)] angibt, dass diese einer Kühlvorlage mit flüssiger Luft bedürfe, um ein Hochvakuum zu geben. Gaede dürfte die Bemerkung des Verfassers in der Originalabhandlung [Zeitschr. f. Techn. Phys. **3**, 374 (1922)] entgangen sein, dass kühlende Vorlagen vermieden wurden und trotzdem Vakua unter 10^{-5} mm *Hg* bereits damals gemessen wurden. Weitere Messungen siehe hier unten S. 76 und 77.

Das Neue der Methode besteht nun im folgenden: Die zu messende hohe Verdünnung wird künstlich herabgesetzt auf einen gewünschten Betrag, der dadurch gemessen wird, dass das ganze Messsystem Teilstriche erhält, die den Betrag der Kompression anzeigen. Dieser wird so bemessen, dass auf eine oder mehrere ganz bestimmte Entladungserscheinungen im Kompressionsraum eingestellt wird. Diese bestimmten Entladungserscheinungen aber sind durch ein Eichverfahren vorher mit der Quecksilberskala verglichen worden, da man ja in dem Messvolumen des Instruments auch die Kompressionsmethode anwenden kann. Die Eichung geschieht durch Auspumpen des Ganzen auf eine durch Kompression noch messbare Verdünnung und Durchschicken einer Entladung durch die unveränderte hochverdünnte Atmosphäre im Entladungsröhrchen des Messsystems. Man legt sich eine Tabelle an über die den Zehnerpotenzen der Verdünnung entsprechenden charakteristischen Änderungen der Entladungserscheinung.

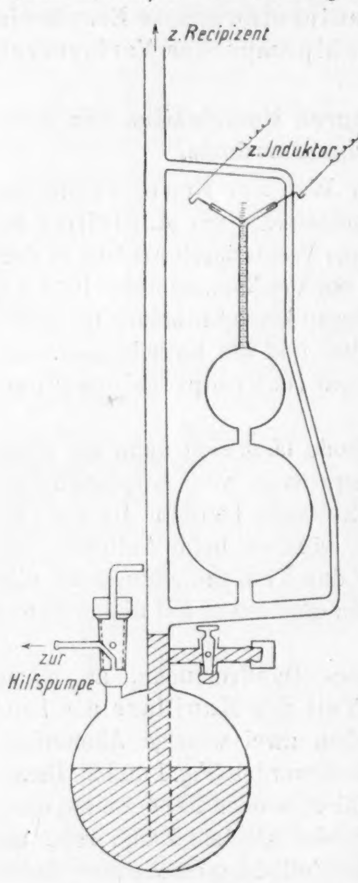


Fig. 2.

Eine solche Tabelle für ein $^1/_{10000}$-Instrument ist im folgenden ausgeführt. Es gelang mit dieser primitiven Einrichtung die qualitative Leistung der Quecksilberdampfstrahlpumpe System Stintzing bis zu einem Druck von 10^{-6} mm *Hg* messend zu verfolgen.

Die Tabelle dient folgendem Nebenzweck. Die Verwendung der Vakuummeter erfolgt am zweckmässigsten so, dass man die Quecksilbersäule im Steigrohr stets bis zur Marke 0 steigen lässt. Dann erhält die Formel eine einfachere Form. Ist nämlich die Ablesung des Kompressionsvolumens Teilstrich x, so steht dann auch das komprimierte Volumen unter dem Druck von x mm, da die Teilung in mm erfolgt ist. Also ist der ursprüngliche Druck

…gemeine Tabelle …r Vakuummeter.

Eichungstabelle (Beispiel) für Entladungsvakuummeter.

…blesung …essbereich $^1/_{10000}$ $x =$	mm Hg $\frac{x^2}{n} =$	Grössen-ordnung	Entladungserscheinungen (beobachtet mit $^1/_{10000}$-Instrument in Luft) Form	Farbe	obere Elektrode	untere Elektrode	Pumpzeit in Sek. Recipient 5 Liter
	10	10^1	Fäden	rot			
	8						
	6						
	5						
	3·6						
	2·5						
	1·6						
100	1·0	10^0					0
95	0·9						
90	0·8						
85	0·7						
80	0·64		Schichten	violett			
75	0·57						
70	0·50						
65	0·43						
60	0·36						
55	0·30						
50	0·25						
45	0·20						
40	0·16			weisslich			
35	0·12						
30	0·10	10^{-1}		bläul. weisslich		Glasr.grün	10
25	0·06						
20	0·04		ohne Schichtg.				
18	0·03						
16	0·025						
14	0·020			dgl. u. alle	Ende grün		
12	0·015			Ränder grün			
10	0·010	10^{-2}		alle Ränder grün		dunkel	25
9	0·008				dunkel hinter		
8	0·006				Kathode		
7	0·005						
6	0·003						
5	0·0025			fast alles grün			
4·5	0·0020			u. blaugrün			
4·0	0·0016		nur noch				
3·5	0·0012		stossweise				
3·0	0·0010	10^{-3}		blaugrün			40
2·5	0·0006						
2·0	0·0004		nur bei Strom-	fahlgrau			
1·5	0·0002		kommutierg.				
1·0	0·0001	10^{-4}					70
0·5	0·00002						
0·25	0·000006						
0·1	0·000001		gar keine Entladung, auch nicht bei Kommutierung				100

$$x \cdot x \cdot \frac{1}{n} = \frac{x^2}{n} \text{ mm } Hg$$

gewesen, wo $\frac{1}{n}$ wie oben der Messbereich ist. Für $\frac{1}{n} = \frac{1}{1000}$ und $\frac{1}{n} = \frac{1}{10000}$ ergibt dann x^2 verschiedene Werte.

Diese sind daher mit den zugehörigen Ablesungen für beide Messbereiche eingetragen, so dass man die Rechnung ersparen und vor allem keine falschen Zehnerpotenzen errechnen kann. Die Angaben über Form, Farbe usw. der Entladung sind nur für die spezielle Form der Elektroden, für Luft als Gas und für eine bestimmte Grösse des Induktors gültig. Es genügt eine Type von 15 mm Funkenlänge, angetrieben mit 4 oder 6 Volt bei veränderlichem Vorschaltswiderstand. Die diesbezüglichen Angaben bedeuten also lediglich ein Spezialbeispiel.

Man sieht aber aus der Tabelle, dass man recht ausgesprochene Unterschiede für die Stufen von 1·0—0·1—0·01 usw. erhält.

Ist nun die Eichung mit dem Gase erfolgt, an dem man messen will, so hängt es dann lediglich von dem Verhältnis des Entladungsvolumens v von 100 cmm zum Gesamtvolumen V des Messsystems ab, wie weit man messen kann. Setzen wir hier $\frac{V}{v} = y$, so wird für:

$$V = 10 \text{ Liter} \quad y = 10000 = 10^5$$
$$V = 1 \text{ „} \quad y = 1000 = 10^4$$
$$V = 0{\cdot}1 \text{ „} \quad y = 100 = 10^3$$

Um die vorstehenden Zehnerpotenzen von y kann also die Messgrenze durch das neue Verfahren über denjenigen niedrigsten Druck hinaus erweitert werden, den man noch durch eine Entladungserscheinung festlegen kann. Es kann also mit 10 Liter Messvolum ein ursprüngliches Vakuum von $10^{-10} = \frac{10^{-5}}{10^5}$ mm Hg gerade noch festgestellt werden, da $10^{-5} = 0{\cdot}00001$ die normale Grenze der Entladungserscheinungen war.

An Stelle der Druckmessung durch die Quecksilbersäulendifferenz tritt also hier die Druckschätzung durch die Entladungserscheinung. War zu Anfang das Volumen V unter dem Druck p_x — der gesucht wird —, und dieses auf $\frac{V}{y}$ komprimiert, um eine, dem durch die Eichung bekannten Druck p_a entsprechende Entladungserscheinung zu erhalten, so gilt:

$$\frac{V}{y} \cdot p_a = V \cdot p_x$$

$$p_x = \frac{p_a}{y} \, .$$

In dieser Gleichung ist p_a bekannt durch die Einstellung der Entladung, y wird am Instrument abgelesen. Also ist p_x zu finden. Natürlich können bei nicht zu kleinen Werten von p_x stets mehrere zusammengehörige Werte von p_a und y_a, p_b und y_b usw. eingestellt werden.

Es sei noch darauf hingewiesen, dass erst durch die Kombination dieses Entladungsvakuummeters mit dem im vorigen beschriebenen erweiterten Kompressionsvakuummeter die Erreichung der höchsten Messgrenze von 10^{-10} bis 10^{-11} mm *Hg* möglich wurde. Um bei solchen hohen Verdünnungen den Quecksilberdampfdruck zu beseitigen, ist das Quecksilbergefäss des ersteren Vakuummeters mit einem Vakuummantel (Fig. 1, S. 73) umgeben, in dem durch Verdampfung von Äther u. ä. eine tiefe Temperatur erzeugt wird. Wie weit bei einem nichtgekühlten Vakuummeter die Dampfspannung des Quecksilbers die Entladungserscheinung beeinflusst, soll in einer späteren Arbeit gezeigt werden.

Die beiden neuen Instrumente, die dem Typ des verkürzten McLeod nach Wohl angehören, haben den Vorzug nur aus Glas hergestellt zu sein. Der Verfasser hält alle Versuche, Metallteile an Hochvakuum-Messinstrumenten zu verwenden, für verfehlt. Auch Gummiteile sind zu verwerfen. Aus praktischen Gründen aber wird man Hähne nicht entbehren können. Ja, das genannte Instrument nach Wohl (Fig. 2, S. 76) versieht der Verfasser sogar noch mit einem besonderen Hahn, um von aussen nicht nur in das Instrument, sondern auch in die Leitungen Luft hinein lassen zu können. Das kann zur Reinigung und Trocknung sowie zur schnelleren Fortspülung von schweren Dämpfen (*Hg*) und zur Öffnung der angeschlossenen Apparate sehr vorteilhaft sein. Da der neue Hahn dauernd bei der Messung unter Quecksilber steht, ist keine Störung der Messungen beobachtet worden. Für die Messung der für das hier behandelte Arbeitsgebiet erforderlichen Vakua ist das abgebildete Instrument oder ein kleineres mit $^1/_{10000}$ Messbereich in dieser Form sehr zweckmässig und ausreichend. Es bedarf allerdings zu seinem Betrieb einer einfachen Saugpumpe, wozu eine Wasserstrahlpumpe ausreicht, wenn man nicht an die Vorvakuumleitung anschliessen will.

Einen eigenartigen Verwendungszweck hat noch das kombinierte Instrument (Fig. 1, S. 73). Es eignet sich zu Spektraluntersuchungen an einer im Messsystem eingeschlossenen Gasmenge unter den verschiedensten Drucken, ohne dass das Gas bei der Druckänderung verloren geht. Man kann eine winzige Gasmenge in einer dünnwandigen Glashülle in das Instrument einbringen und nach erfolgter Evakuierung des letzteren die Hülle zertrümmern. Auch dieses Verfahren überschreitet den Rahmen der vorliegenden Abhandlung und wird daher anderwärts näher zu beschreiben sein.

Ehe das Kapitel Vakuumeter verlassen werden kann, ist noch über die Messung des Vorvakuums zu handeln. Es ist eine grosse Erleichterung, wenn ein getrenntes Instrument für das Vorvakuum vorhanden ist, das gleichzeitig auch das für gewöhnliche Zwecke erforderliche Vakuum, z. B. auch das im Spektrographen messen kann. Hierzu ist, wie für sonstige Messungen bis 10^{-4} mm *Hg* das abgekürzte Mc. Leod, in der Reiffschen Form[1]) zum Kippen eingerichtet, sehr praktisch. Es arbeitet sehr schnell und in dem angegebenen Messbereich völlig zuverlässig. Einige kleine Verbesserungen konstruktiver Art durch den Verfasser haben diese Zuverlässigkeit weiter erhöht. Hat man ein anderes Instrument für höchste Verdünnungen, so ist ein Instrument nach Reiff mit $^1/_{1000}$ Messbereich anzuraten, damit Vakua bis zu 10 mm auch gemessen werden können, da ein Instrument mit $^1/_{10000}$ Messbereich erst von 1 mm ab misst.

Im vorstehenden konnte nur ein Ausschnitt, wenn auch der wichtigste, aus dem Kapitel der Vakuummessung gegeben werden. Auch die Beschreibung der Apparate und ihrer Anwendung im einzelnen musste unterbleiben. Hierfür dienen Gebrauchsanweisungen, die von der Herstellerin mitgegeben werden[1]). Immerhin sind die Grundlagen auch in der Technik und in Chemikerkreisen hinreichend eingebürgert, so dass hier auf das nähere nicht eingegangen zu werden braucht. Gerade dies Aufbauen auf vertrauten Methoden erhöht aber die Brauchbarkeit der neuen Instrumente.

Ergebnis.

Es werden zwei Methoden und entsprechende Messinstrumente des Verfassers beschrieben, welche kombiniert im An-

[1]) Firma Arthur Pfeiffer in Wetzlar stellt alle hier genannten Instrumente, auch die neuen des Verfassers, her. Sie hat auch für diese Patentrechte erworben. D. R. P. Nr. 384423 vom 5. 12. 22, Kl. 42k.

schluss an die **Quecksilberskala** eine Vakuummessung bis herab zu 10^{-10} mm *Hg* ermöglichen.

Ich gedenke gern und dankbar der Stunden, in denen ich dem Chef der Firma Pfeiffer, Herrn **Arthur Pfeiffer**, meine Pläne hinsichtlich der hier skizzierten Messverfahren vortrug, an deren Verwirklichung er mit lebhaftem Interesse teilnahm.

In den vorstehenden Abhandlungen „Röntgenographisch-chemische Untersuchungen I. bis IV.“ sind die Hauptteile einer Anzahl vom Verfasser im Institute des Herrn Professor **Schaum** ausgeführten, als Habilitationsschrift in Giessen verwendeten Arbeiten enthalten, womit diese Reihe vorläufig zum Abschluss gelangt. Sie umfassen zum Teil die methodischen Grundlagen, zum Teil die ersten Früchte und ein Programm der auf die Nutzbarmachung röntgenographischer Methoden für die Zwecke des Chemikers gerichteten Versuche.

Meinem hochverehrten Chef und langjährigen Lehrer, Herrn Prof. K. **Schaum**, danke ich für sein Interesse und die Gewährung von Hilfsmitteln für meine Untersuchungen aufs herzlichste.

Mit Ausnahme einiger „Anmerkungen bei der Korrektur“ sind die Arbeiten nach dem Stande vom April 1923 unverändert hier wiedergegeben worden.

Zur Theorie der chemischen Reaktionsgeschwindigkeit.

Von

Niels Bjerrum.

(Aus dem chem. Lab. d. Tierärztlich. u. Landwirtschaftlich. Hochschule in Kopenhagen.)

(Eingegangen am 16. 11. 23.)

Einleitung.

1. In einer wertvollen, anregenden Arbeit mit dem Titel „Zur Theorie der chemischen Reaktionsgeschwindigkeit"[1]) hat Brönsted vor kurzer Zeit eine Theorie gegeben für den Einfluss der Totalionenkonzentration auf die Geschwindigkeit von chemischen Prozessen, an welchen Ionen teilnehmen.

Mit einem glücklichen Griff ist es ihm gelungen, die für verschiedene Reaktionen sehr wechselnden Wirkungen der Ionenkonzentration unter gemeinsame Gesichtspunkte zu bringen und eine Formel für diese Salzwirkungen aufzustellen. Der Wert dieser Formel erhellt aus ihrer Fähigkeit zur Deutung des vorliegenden recht bedeutenden Versuchsmaterials. Brönsted hat zwar auch versucht, eine theoretische Ableitung seiner Formel zu geben. Es wird aber dabei als ein Mangel empfunden, dass diese Ableitung von recht hypothetischen Annahmen ausgeht und nicht ganz zwingend erscheint.

Zweck folgender Zeilen ist zu zeigen, dass man die Brönstedsche Formel als eine notwendige Folge sehr plausibler Annahmen ableiten kann, wenn ein anderer Reaktionsmechanismus als der von Brönsted gewählte zugrunde gelegt wird.

---

[1]) Zeitschr. f. physik. Chemie **102**, 169 (1922).

Die neue Ableitung gibt insofern mehr als die alte, als sie zu schärfer präzisierten Angaben führt; sie wird deshalb wahrscheinlicherweise erlauben die Salzwirkung mit grösserer Annäherung als früher zu berechnen.

Weiter ist zu betonen, dass diejenige reaktionskinetische Hypothese, die für Ionenreaktionen zu Brönsteds Formel führt, unzweifelhaft in der ganzen Reaktionskinetik anzuwenden sein wird. Das oben genannte Resultat wird dadurch von grosser und allgemeiner Bedeutung.

Brönsteds Betrachtungsweise.

2. Wie Brönsted werden wir uns darauf beschränken, einen einfachen unkomplizierten chemischen Prozess zu betrachten, d. h. einen Prozess, der nicht über die Bildung von bestimmten, fassbaren chemischen Verbindungen als Zwischenprodukte verläuft. Die meisten beobachtbaren Prozesse sind bekanntlich Bruttoprozesse, die aus mehreren nach- oder nebeneinander verlaufenden Einzelprozessen zusammengesetzt sind.

Es sei der betrachtete Einzelprozess mit dem folgenden Symbol bezeichnet: $A + B + \cdots \rightarrow R$. Brönsted führt nun die Annahme ein, dass diese Umwandlung von A, B, ... in R erst dann erfolgt, wenn ein intermediärer, durch grösste Instabilität gekennzeichneter Zustand X erreicht und durchlaufen wird. Aus diesem Zustand heraus erfolgt die Bildung des stabilen R-Systems „momentan“, und die Umwandlung $A + B + \cdots \rightarrow X$ ist somit als die eigentliche geschwindigkeitsbestimmende zu betrachten. Für diese Umwandlung führt er nun weiter die hypothetische Annahme ein, dass die Geschwindigkeit durch das Verhältnis der Aktivität der Moleküle im $A + B + \cdots$-Zustand und im X-Zustand bestimmt ist. Er nimmt an: „dass unter sonst gleichen Umständen, d. h. gleicher Konzentration der reagierenden Molekülgattungen, die Reaktionsgeschwindigkeit dem Verhältnis der Aktivitätskoeffizienten des Anfangs- und des kritischen Systems proportional ist“. Diese Annahme führt zu einem Ausdruck für die Reaktionsgeschwindigkeit von folgender Form:

$$h = k \cdot [A] \cdot [B] \cdot \frac{f_A \cdot f_B}{f_X}. \qquad (1)$$

(h = Reaktionsgeschwindigkeit, k = Konstante, $[A]$ und $[B]$ = molare Konzentrationen, f_A, f_B, f_X = Aktivitätskoeffizienten für A, B und X.)

Brönsteds Theorie führt somit zu einer Erweiterung der gewöhnlichen kinetischen Formel mit einem Aktivitätsfaktor:

$$\frac{f_A \cdot f_B}{f_X}.$$

Insofern unter den reagierenden Körper Ionen vorhanden sind, wird der kritische Komplex elektrische Ladungen in grösserer oder kleinerer Zahl enthalten können. Nun weiss man, dass die Aktivitätskoeffizienten von Ionen in der Hauptsache durch Salzkonzentration und Zahl der Ionenladungen bestimmt sind. Aus der Zahl der elektrischen Ladungen des kritischen Komplexes kann man deshalb annäherungsweise seinen Aktivitätskoeffizienten bei verschiedenen Salzkonzentrationen schätzen. In dieser Weise hat Brönsted den Wert des oben genannten Aktivitätsfaktors und seine Änderung mit der Salzkonzentration bestimmt, und dadurch die vorliegenden Messungen über den Einfluss der Salzkonzentration auf die Reaktionsgeschwindigkeit von Ionenreaktionen erklären können.

3. Das Bedenkliche bei dieser Ableitung liegt an zwei Stellen. Erstens scheint es mir bedenklich über die Aktivität und den Aktivitätskoeffizienten eines kritischen Komplexes, der so unbeständig ist, dass er sich momentan weiter umwandelt, zu reden. Noch bedenklicher ist es indessen, die Annahme einzuführen, dass die Reaktionsgeschwindigkeit bei einer Umwandlung wie $A + B + \cdots \rightarrow X$ durch das Verhältnis der Aktivitäten der Moleküle des Anfangs und des Endsystems bestimmt wird.

In der Einleitung zu seiner Arbeit sucht Brönsted zwar die Einführung des Aktivitätsbegriffes in die Formel für die chemische Reaktionsgeschwindigkeit in folgender Weise zu motivieren. Da das Massenwirkungsgesetz in seiner statischen Form strenge Gültigkeit hat, wenn man statt Konzentrationen mit Aktivitäten rechnet, so meint er, dass man auch versuchen soll, Aktivitäten statt Konzentrationen in die kinetischen Gleichungen einzuführen. Eine solche Änderung der kinetischen Gleichungen würde, wie Brönsted schreibt, thermodynamisch widerspruchsfrei sein und schon aus diesem Grunde legt er dem Aktivitätsbegriff eine entscheidende Bedeutung für die Reaktionskinetik bei [1].

[1] W. C. Mc C. Lewis und Moran führen die Aktivität in die kinetischen Gleichungen mit folgender Motivierung ein: „At the same time the principle of activity requires that the rate should be proportional to the activity [Journ. Chem. Soc. **121**, 1613 (1922); vgl. auch Lewis und Jones, Journ. Chem. Soc. **117**, 1120 (1920)].

Hierzu ist indessen zu bemerken, dass die Einführung von Aktivitäten *nicht die einzige* thermodynamisch widerspruchsfreie Möglichkeit repräsentiert. Es ist zwar nicht unwahrscheinlich, dass die Einführung von Aktivitäten statt Konzentrationen in den Geschwindigkeitsgleichungen im Gleichgewichtszustand (wo man ja von einer Austauschgeschwindigkeit reden kann) richtig sein wird, und dass diese Einführung in der Nähe des Gleichgewichtszustandes brauchbar sein kann. Es scheint mir aber sehr unwahrscheinlich, dass sie bei praktisch gesprochen einseitig verlaufenden Prozessen sich geeignet zeigen wird. Hier wird es sicher besser sein, bei Konzentrationen stehen zu bleiben. Wie schnell ein spontan reagierendes Molekül sich umwandelt, muss davon unabhängig sein, ob es sich an einer Stelle höheren oder tieferen Potentials befindet. Auf diesen wichtigen Punkt werde ich später etwas näher eingehen. Hier wird es vielleicht genügen, auf ein bekanntes überzeugendes Beispiel hinzuweisen, wo es unzweifelhaft das Richtige ist mit Konzentrationen zu rechnen. Die Transformation der radioaktiven Körper verläuft nach den vorliegenden Messungen genau ihrer Konzentration proportional. Es würde gar nicht mit den Beobachtungen vereinbar sein, ihre Transformation der Aktivität proportional zu setzen.

Wie man nun auch über die Zuverlässigkeit des vorstehenden Schlusses urteilt, muss man doch Brönsted zugeben, dass es von Interesse sein wird, die Einführung von Aktivitäten statt der Konzentrationen in die kinetischen Gleichungen zu prüfen. Einen weit bedenklicheren Schritt macht Brönsted indessen, wenn er in der Geschwindigkeitsformel *den Aktivitätskoeffizienten seines kritischen Komplexes* einführt. Die Bildung dieses Komplexes ist nach Brönsted der geschwindigkeitsbestimmende Vorgang und wird somit von ihm als ein in der Hauptsache einseitig verlaufender Prozess betrachtet. Brönsted hat selbst S. 171 eine Bemerkung gemacht, der ich mich vollständig anschliessen kann und die in schlagender Weise das Bedenkliche bei der Einführung des Aktivitätskoeffizienten des gebildeten Komplexes in der Formel zeigt. Er schreibt nämlich: „Es müssen überhaupt — wie es im folgenden näher erörtert werden soll — solche Funktionen, die vom chemischen Potential des reziproken Systems teilweise abhängig sind, als unbrauchbar für die Formulierung der reaktionskinetischen Gesetze betrachtet werden". Der Aktivitätskoeffizient des X-Komplexes ist ja entschieden eine solche Funktion, die vom chemischen Potential des reziproken Systems abhängig ist. Man versteht auch nicht, warum nach Brönsted nur der Aktivitäts-

koeffizient und nicht die Aktivität des kritischen Komplexes im Nenner eingeführt wird.

Die neue Ableitung.

4. Da die von Brönsted gegebene Ableitung somit nicht als unanfechtbar gelten kann, trotzdem die Formel selbst von grossem praktischen Wert zu sein scheint, habe ich versucht, die Formel in einer anderen Weise abzuleiten. Dieses ist in folgender Weise gelungen.

Wir werden der Einfachheit halber uns damit begnügen, eine bimolekulare Reaktion zwischen zwei Stoffen A und B zu betrachten. Damit zwei Moleküle miteinander reagieren können, müssen sie sich genügend nahe kommen, d. h. sie müssen zusammenstossen. Von den zusammenstossenden Molekülen werden gewöhnlich nur einige wenige sich umsetzen; die anderen werden auseinander gehen ohne Reaktion. Unseren Betrachtungen werden wir die Annahme zugrunde legen, dass nur ein sehr kleiner Bruchteil der gesamten Zusammenstösse zur Umwandlung führt. Für alle Prozesse, die mit messbarer Geschwindigkeit verlaufen, kann an der Berechtigung dieser Annahme kaum gezweifelt werden. Diese Annahme bewirkt, dass wir die Verteilung der A- und B-Moleküle, besonders auch die Zahl der im Zusammenstoss befindlichen Moleküle, als von der Umwandlungsgeschwindigkeit unabhängig betrachten können.

Weiter — und jetzt kommen wir zu dem springenden Punkt — werden wir annehmen, dass ein ganz bestimmter Bruchteil der im Zusammenstoss befindlichen Moleküle in der Zeiteinheit umgewandelt wird, unabhängig davon, ob die Konzentration oder Aktivität von A und B grösser oder kleiner ist (aber natürlicherweise nicht unabhängig von Temperatur, Bestrahlung oder katalytischen Faktoren, die die „spontane" Umwandlung des Komplexes beeinflussen können, vgl. hierüber später).

Einen physikalischen Komplex, bestehend aus zwei zusammenstossenden A- und B-Molekülen, werden wir einen S-Komplex nennen. Wir können ihn als ein einzelnes Molekül auffassen und sowohl von der Konzentration dieses Moleküls in der Lösung als auch, da es in thermodynamischem Gleichgewicht mit der Umgebung ist, von seiner Aktivität sprechen.

Nach der oben aufgestellten reaktionskinetischen Hypothese hat man nun ganz einfach die Reaktionsgeschwindigkeit (h) der Konzentration des S-Komplexes ($[S]$) proportional zu setzen:

$$h = k \cdot [S]. \tag{2}$$

Zur weiteren Motivierung und Beleuchtung der Formel (2) kann folgendes dienen. Findet die chemische Umwandlung des S-Komplexes spontan unter Einfluss der eigenen Wärmebewegung des Komplexes statt oder eventuell unter Mitwirkung der Moleküle des Lösungsmittels oder einer Bestrahlung, so ist es doch sehr naheliegend anzunehmen, dass es für die Umwandlungsgeschwindigkeit ganz gleichgültig ist, ob der S-Komplex auf Grund seiner elektrischen Ladung eine mehr oder weniger verkleinerte Aktivität besitzt.

Nicht das Potential selbst, sondern höchstens seine räumliche Änderung in dem Molekül, d. h. die elektrischen Kräfte, die auf das Molekül wirken, wird von Bedeutung für die Umwandlungsgeschwindigkeit sein. Diese räumlichen Variationen im Bereich eines Moleküls gehen aber gar nicht in die Berechnungen der Ionenaktivitätskoeffizienten nach Milner-Bjerrum oder Debye ein.

Die Aufgabe, eine Formel für die Reaktionsgeschwindigkeit abzuleiten, ist durch (2) auf die einfachere zurückgeführt, eine Formel für die Konzentration des in thermodynamischem Gleichgewicht mit A und B stehenden Komplexes S zu finden. Für dieses Gleichgewicht gilt nach dem Massenwirkungsgesetz:

$$\frac{\xi_A \cdot \xi_B}{\xi_S} = K. \tag{3}$$

(ξ_A = Aktivität von A usw.; K = Gleichgewichtskonstante). Werden hier statt Aktivitäten Aktivitätskoeffizienten eingeführt, erhält man:

$$\frac{[A] \cdot [B]}{[S]} \cdot \frac{f_A \cdot f_B}{f_S} = K. \tag{4}$$

Wird $[S]$ aus dieser Formel berechnet und in (2) eingesetzt, erhält man die Brönstedsche Formel:

$$h = k \cdot K \cdot [A] \cdot [B] \cdot \frac{f_A \cdot f_B}{f_S}. \tag{5}$$

5. Die neue Ableitung der Formel erlaubt in mehreren Punkten eine schärfere Präzisierung ihres Inhaltes und gewährt deshalb eine grössere Sicherheit in der Anwendung.

Damit die Umwandlung eintreten soll, müssen A und B im allgemeinen auf bestimmte Weise zusammenstossen. Die zwei Teile der Moleküle, die miteinander reagieren sollen, müssen in Berührung gebracht werden. Soll z. B. ein Hydroxylion mit einem Ion von Monochlorbernsteinsäure reagieren, hilft es nicht, dass es mit einer Karboxylgruppe zusammenstösst, sondern es muss das Chloratom oder jedenfalls das Molekül in der Nähe des Chloratoms treffen. Man

ist daher imstande sich recht bestimmte Vorstellungen darüber zu machen, wie die elektrischen Ladungen in den reagierenden S-Komplexen im Verhältnis zueinander liegen. Diese Möglichkeit ist nicht ohne Interesse.

Der Aktivitätskoeffizient eines Ions ist nämlich nicht allein durch die Bruttoladung bestimmt, sondern wenn mehrere Ladungen vorhanden sind, auch von den Abständen zwischen diesen Ladungen abhängig. Nach Debye[1]) gilt zwar in verdünnten Lösungen

$$-\log f = k \cdot n^2 \cdot \sqrt{\Sigma n^2 c} \tag{7}$$

wo f der Aktivitätskoeffizient, n die Valenz, c die Konzentration eines Ions ist, und weiter im $\Sigma n^2 c$ die Summation sich über alle anwesenden Ionen zu erstrecken hat. Bei der Ableitung dieser Formel ist indessen vorausgesetzt, dass die beiden Ionenladungen in demselben Punkt gesammelt sind. Liegen sie sehr weit auseinander, in einem grossen Molekül, so werden sie sich, selbst bei recht grossen Verdünnungen, wie zwei getrennte Ionen mit Einzelladungen betragen, und man hat also in der Formel (7) für ein solches Ion statt mit n^2 mit n zu rechnen und zwar sowohl ausserhalb wie innerhalb des Wurzelzeichens. Je näher die Ladungen aber aneinander rücken, um so mehr nähern wir uns Formel (7)[2]).

Sind wie in den Zwitterionen eines Ampholyten sowohl positive als auch negative Ladungen vorhanden, so werden diese ihre Wirkungen gegenseitig aufheben, wenn sie nahe aneinander sitzen; je weiter sie aber voneinander entfernt sind, um so mehr werden sie wie zwei Einzelladungen wirken.

Indem man die wahrscheinliche Lage der Ladungen in den reagierenden S-Komplexen berücksichtigt, wird es daher möglich sein ihren Aktivitätskoeffizient mit grösserer Genauigkeit anzugeben, als wenn man mit einem Mittelwert rechnet, der für alle Ionen mit derselben Bruttoladung gelten soll. In Brönsteds X-Komplexen hat eine chemische Umwandlung schon stattgefunden, und daher kann man für sie nicht mit derselben Sicherheit die gegenseitige Lage der Ladungen schätzen, wie in den reagierenden S-Komplexen, wo ganz einfach die Moleküle des Anfangssystems in geeigneter Weise in Berührung gebracht worden sind.

---

[1]) Physik. Zeitschr. (1923).

[2]) Dieser bisher nicht berücksichtigte Gesichtspunkt kann durch schon vorliegende Messungen gestützt werden, worauf ich hoffe, an anderer Stelle zurückzukommen.

6. Man hat verschiedene Arten von Aktivitätskoeffizienten. Wenn man z. B. mit verschiedenen Konzentrationsskalen rechnet, werden die Aktivitätskoeffizienten, besonders in nicht zu verdünnten Lösungen, auch etwas verschieden ausfallen[1]. Dieses Verhalten verursacht aber keine Schwierigkeit bei der Anwendung der Brönstedschen Formel, wenn man nur dafür sorgt, wirklich auch die Koeffizienten anzuwenden, die den angewandten Konzentrationsskalen entsprechen. Wichtiger ist es zwischen Brutto- und wahren Aktivitätskoeffizienten zu unterscheiden.

In vielen Fällen wird die Auflösung eines Stoffes von chemischen Prozessen begleitet sein, z. B. Solvatation (in Wasser Hydratation), Dissoziation oder Assoziation. In solchen Fällen kann man zwischen Brutto-Aktivitätskoeffizienten (F) und wahren Aktivitätskoeffizienten (f) der solvatisierten (hydratisierten), dissoziierten, assoziierten Moleküle unterscheiden[2]. Bei der Definition des Bruttoaktivitätskoeffizienten rechnet man mit der Aktivität des nicht solvatisierten (dissoziierten, assoziierten) Stoffes in der Lösung, während man für den wahren Koeffizienten die Aktivität der solvatisierten (dissoziierten, assoziierten) Moleküle einführt.

Die Ionenaktivitätskoeffizienten, die man unter Berücksichtigung der interionischen elektrischen Kräfte z. B. nach Debye, berechnet, sind wahre Aktivitätskoeffizienten der in der Lösung vorhandenen hydratisierten Ionen. Dagegen sind es Brutto-Aktivitätskoeffizienten der wasserfreien Ionen, die durch die gewöhnlichen elektrometrischen Messungen und Löslichkeitsbestimmungen gefunden werden. Für einen mit m Molekülen Wasser hydratisierten Stoff gilt zwischen diesen Koeffizienten die folgende Relation:

$$F \cdot \left(\frac{p}{p_0}\right)^m = f. \tag{8}$$

(F = Brutto-, f = wahrer Aktivitätskoeffizient, p = Dampfdruck des Wassers in der Lösung, p_0 = Dampfdruck des reinen Wassers).

Mit welchen von diesen Koeffizienten hat man nun in der Brönstedschen Formel zu rechnen? Die Aktivität des in der Lösung vorhandenen hydratisierten A kann gleich $[A] \cdot f_A$ gesetzt werden und entsprechend gilt für B:

$$\xi_B = [B] \cdot f_B$$

[1] Vgl. Brönsted, Kgl. Danske Vid. Selsk. Math. fys. Medd. **2**, Nr. 10 (1919). Bjerrum, Zeitschr. f. physik. Chemie **104**, 411 (1923).

[2] Bjerrum, Medd. f. Kgl. Vet. Akad. Nobelinstitut Stockholm **5**, Nr. 16 (1919). Deutsch in: Zeitschr. f. anorg. und allgem. Chemie **109**, 275 (1920).

und für S:

$$\xi_S = [S] \cdot f_S.$$

Durch Einsetzen in (3) folgt dann (4) und (5). Folglich ist es korrekt in der Brönstedschen Formel mit wahren Aktivitätskoeffizienten zu rechnen. Die Aktivitäten der wasserfreien Stoffe sind

$$[A] \cdot F_A, \quad [B] \cdot F_B, \quad [S] \cdot F_S;$$

auch für diese Aktivitäten gilt die Massenwirkungsgleichung (3). Es wird deshalb ebenfalls zu richtigen Resultaten führen, wenn man mit diesen Koeffizienten in (4) und (5) rechnet. Man hat also nur dafür zu sorgen, überall mit denselben Arten von Koeffizienten zu rechnen. Ist der Aktivitätskoeffizient des S-Komplexes aus seinen elektrischen Ladungen unter Berücksichtigung der interionischen elektrischen Kräfte theoretisch berechnet, muss man für A und B die Koeffizienten in ähnlicher Weise bestimmen oder die empirisch gefundenen Brutto-Koeffizienten mittels (8) auf wahre umrechnen. Wird man den Aktivitätskoeffizienten des S-Komplexes durch Vergleich mit einem anderen Ion von bekanntem Bruttoaktivitätskoeffizienten schätzen, ist es von Bedeutung, ein Ion auszuwählen, in welchem nicht nur die Ionenladungen in gleicher Anzahl und mit ähnlichen Abständen vorhanden sind, sondern das Ion soll auch dieselbe Anzahl von Wassermolekülen enthalten, oder man muss auf diese Anzahl umrechnen.

Kinetische Ableitung.

7. Es ist vielleicht nicht ganz unberechtigt die Frage zu stellen, ob es erlaubt ist, den S-Komplex, also die im Zusammenstoss befindlichen Moleküle, als einen Körper zu betrachten, auf dessen Dissoziation man das Massenwirkungsgesetz anwenden kann.

Wir fassen ja die Bildung von S als einen ausgesprochen physikalischen Vorgang auf, und haben einen kontinuierlichen Übergang von Komplexen, in welchen A und B in der innigsten Berührung sind, bis zu ganz freien Molekülen von A und B. Die Konstellationen, die zu den S-Komplexen gerechnet werden, sind von den anderen nur dadurch abgegrenzt, dass in ihnen gelegentlich eine chemische Umwandlung eintreten kann, ein Phänomen, welches mit ihrem sonstigen Betragen in der Lösung nichts zu tun hat, und für welches übrigens auch kaum eine scharfe Grenze zu erwarten ist.

Es ist deshalb von Interesse, dass man die Brönstedsche Formel direkt durch kinetische Betrachtungen ableiten kann, ohne den Weg über die Thermodynamik und das Massenwirkungsgesetz zu gehen.

8. Ehe indessen diese kinetische Ableitung gegeben wird, sollen ganz kurz die Faktoren diskutiert werden, die bewirken, dass für viele Moleküle, besonders Ionen, der Aktivitätskoeffizient von 1 abweicht. Hier können erstens momentan sich einstellende chemische Umwandlungen beim Lösungsprozess wirksam sein. Von solchen Umwandlungen kann man hier absehen, da nur einfache, unkomplizierte Prozesse betrachtet werden. Nach den im vorigen Paragraph angewandten Gesichtspunkten wird es übrigens möglich sein, gegebenenfalls solche Einflüsse zu berücksichtigen. Zweitens können anziehende oder abstossende Kräfte zwischen den gelösten Molekülen oder zwischen ihnen und den Molekülen der Lösungsmittel tätig sein. Mittels der elektrischen Kräfte zwischen den Ionenladungen erklärt man z. B. nach der Theorie der vollständigen Dissoziation der starken Elektrolyten die gewöhnlich unter 1 liegenden Aktivitätskoeffizienten der Ionen. Und in der Theorie van der Waals spielen Molekülkräfte eine wichtige Rolle zur Erklärung der Abweichungen vom Verhalten der idealen Gase. Drittens kann man als einen aktivitätsändernden Faktor das nicht verschwindend kleine Volumen der Moleküle nennen. Da das Volumen der Moleküle jedoch durch die abstossenden Kräfte zwischen Molekülen, die einander genügend nahe kommen, erklärt wird, so ist in Wirklichkeit dieser Volumenfaktor in dem schon genannten Kraftfaktor einbegriffen. Andere aktivitätsändernde Faktoren gibt es wohl kaum.

Wir werden im Folgenden annehmen, dass die Abweichungen der Aktivitätskoeffizienten von 1 immer durch zwischen den Molekülen tätige Kräfte zu erklären sind und hoffen mit den vorstehenden Bemerkungen diesen Standpunkt genügend motiviert zu haben.

9. Wollen wir wieder eine Reaktion zwischen zwei Körpern A und B betrachten. Um die gegenseitige Lage von zwei ausgewählten A- und B-Molekülen festzulegen, muss man sechs Koordinaten kennen (z. B. die drei Koordinaten des Schwerpunktes vom B-Molekül in einem im A-Molekül festgelegten Koordinatensystem und weiter drei Winkel, die die Orientierung des B-Moleküls gegenüber den Richtungen der Achsen desselben Koordinatensystems bestimmen).

Sind keine Kräfte tätig zwischen den Molekülen, werden alle Moleküle in dem zur Verfügung stehenden Raume zufällig und gleichmässig verteilt sein. Wir betrachten nun eine ganz bestimmte Konstellation P der zwei ausgewählten Moleküle, charakterisiert durch die Koordinaten x, y, z, u, v, w. Die Wahrscheinlichkeit dafür, dass die gegenseitige Orientation der zwei Moleküle durch Koordinatenwerte zwischen x und $x + dx$, y und $y + dy$, z und $z + dz$, u und $u + du$,

v und $v + dv$, w und $w + dw$ bestimmt wird, kann gleich ndo gesetzt werden, wo do als Verkürzung für $dx\,dy\,dz\,du\,dv\,dw$ steht. Kennt man den ganzen den Molekülen zur Verfügung stehenden Raum, ist es möglich n zu berechnen. Für das folgende ist es indessen nicht notwendig, eine solche Berechnung durchzuführen. Es ist nur von Bedeutung, sich daran zu erinnern, dass das Integral $\int ndo$, genommen über alle möglichen Konstellationen, gleich 1 sein muss.

Wir werden nun annehmen, dass intermolekulare Kräfte (z. B. elektrische) sich geltend machen. Das mittlere Potential der P-Konstellationen werden wir φ nennen. Unter φ ist ein Mittelwert des Potentials zu verstehen, gebildet über alle möglichen Anordnungen der übrigen Moleküle, jede mit ihrer Wahrscheinlichkeit genommen. Unter diesen Umständen gilt für die Wahrscheinlichkeit m der P-Konstellation nach dem Boltzmannschen Verteilungsgesetz:

$$m = k \cdot e^{-\frac{\varphi}{kT}} \cdot ndo \tag{9}$$

wo k eine Proportionalitätskonstante bedeutet, zu deren Bestimmung wir die folgende Gleichung haben:

$$\int k \cdot e^{-\frac{\varphi}{kT}} \cdot ndo = 1. \tag{10}$$

Hier ist die Integration über alle möglichen relativen Konstellationen der zwei ausgewählten Moleküle auszudehnen.

Wird k zwischen (9) und (10) eliminiert, erhält man:

$$m = \frac{e^{-\frac{\varphi}{kT}} \cdot ndo}{\int e^{-\frac{\varphi}{kT}} \cdot ndo}. \tag{11}$$

Wir werden nun ein System betrachten, mit einem Volumen von 1 Liter und bestehend aus a Molekülen A und b Molekülen B. Die Wahrscheinlichkeit für P-Konstellationen, wenn wir nicht nur die zwei ausgewählten, sondern alle vorhandenen Moleküle berücksichtigen, wird dann:

$$M = a \cdot b \cdot \frac{e^{-\frac{\varphi}{kT}} \cdot ndo}{\int e^{-\frac{\varphi}{kT}} \cdot ndo}. \tag{12}$$

Das Potential φ im Zähler werden wir in mehrere Teile auflösen. Dieses Potential ist definiert durch die Arbeit, die von Molekülkräften geleistet wird, wenn alle Moleküle weit voneinander entfernt

werden. Die Entfernung wollen wir uns schrittweise in folgender Weise ausgeführt denken. Erstens wird die betrachtete P-Konstellation unverändert in das reine Lösungsmittel übergeführt, zweitens werden die beiden Moleküle der P-Konstellation voneinander getrennt, drittens werden die getrennten Moleküle von dem Lösungsmittel entfernt, und viertens wird die nach der Entfernung der P-Konstellation restierende Lösung im unendlich verdünnten Gaszustand übergeführt. Die zu diesen Prozessen gehörenden Potentialteile werden wir mit φ_P, φ_{iP}, φ_1, φ_2 bezeichnen. φ_P ist sowohl von Konstellation, wie Konzentration abhängig, φ_{iP} von Konzentration unabhängig, aber von Konstellation abhängig, φ_1 nur von Temperatur und Lösungsmittel abhängig, φ_2 von Konzentration abhängig, aber von Konstellation unabhängig.

Das Potential φ im Nennerintegral werden wir in folgender Weise auflösen. Erstens werden die beiden betrachteten Moleküle voneinander getrennt (φ_i), zweitens führen wir sie in das reine Lösungsmittel über (φ_A und φ_B) und verfahren dann weiter wie oben (φ_1 und φ_2). Da im Nennerintegral die Teile, für welche die ausgewählten Moleküle sich nahe sind, im Verhältnis zu den übrigen Teilen verschwindend klein sind, kann man bei der Integration von φ_i ganz absehen und φ_A und φ_B als konstant betrachten. Führt man diese Potentialteilungen ein und beachtet, dass $\int n do = 1$ ist, erhält (12) die folgende Form:

$$M = a \cdot b \cdot e^{-\frac{\varphi_{iP}}{kT}} \cdot \frac{e^{-\frac{\varphi_P}{kT}}}{e^{-\frac{\varphi_A}{kT}} \cdot e^{-\frac{\varphi_B}{kT}}}. \tag{13}$$

Wir haben nun in diesen Ausdruck Aktivitätskoeffizienten einzuführen.

Die Aktivität ist bekanntlich von Lewis durch die folgende Gleichung definiert worden:

$$A = RT \ln \xi + i. \tag{14}$$

Hier ist A die Arbeit bei der reversiblen, isothermen, ohne Volumenänderung vor sich gehenden Überführung von einem Mol aus einem Normalzustand in die betrachtete Phase, und i ist eine willkürliche Konstante. Lassen wir hier A die Arbeit pro Molekül bedeuten, sollen wir statt der Gaskonstante R die Boltzmannsche Konstante

$$k \left(= \frac{R}{N}\right)$$

einführen und erhalten dadurch

$$A = kT \ln \xi + i. \tag{15}$$

Wirken keine Kräfte zwischen den gelösten Molekülen, oder kann man — was bei genügender Verdünnung der Fall sein wird — von ihnen absehen, gilt bekanntlich

$$A = kT \ln c + i \tag{16}$$

(c = Konzentration). Ist die Arbeit der Molekülkräfte (ihr Potential) bei Überführung eines Moleküls von einer unendlich verdünnten in die betrachtete Lösung gleich φ, so wird die ganze Überführungsarbeit um φ vergrössert:

$$A = \varphi + kT \ln c + i. \tag{17}$$

Aus (15) und (17) folgt

$$\varphi = kT \ln \frac{\xi}{c} = kT \ln f. \tag{18}$$

Werden nun mittels (18) statt der Potentiale die Aktivitätskoeffizienten der betreffenden Moleküle in (13) eingeführt, so erhält sie die folgende Form:

$$M = a \cdot b \cdot e^{-\frac{\varphi_{iP}}{kT}} \cdot \frac{f_A \cdot f_B}{f_P} \cdot n d o. \tag{19}$$

Führen wir weiter mittels der Avogadroschen Zahl N molare Konzentrationen statt Molekülzahlen pro Liter ein, ergibt sich für $[P]$, die molare Konzentration der P-Konstellation:

$$[P] = [A] \cdot [B] \cdot e^{-\frac{\varphi_{iP}}{kT}} \cdot \frac{f_A \cdot f_B}{f_P} \cdot N n d o. \tag{20}$$

Wird $[P]$ mit der Zahl q_P multipliziert, die den Bruchteil der vorhandenen P-Konstellationen angibt, der sich in der Zeiteinheit umsetzt, erhält man diejenige Stoffmenge, deren Umwandlung in der P-Konstellation stattgefunden hat, und wird dieser Ausdruck über alle Konstellationen mit Reaktionsmöglichkeit integriert, erhält man für die Reaktionsgeschwindigkeit h:

$$h = [A] \cdot [B] \cdot f_A \cdot f_B \cdot N \cdot \int q_P \cdot e^{-\frac{\varphi_i \varphi}{kT}} \cdot \frac{1}{f_P} \cdot n d o. \tag{21}$$

Dieser Ausdruck gibt die kinetische Formulierung der Brönstedschen Relation.

10. Für das in (21) restierende Integral kann man eine Grösse

$$q_S \cdot e^{-\frac{\varphi_S}{kT}} \cdot \frac{1}{f_S} \cdot \int n\,d o \tag{22}$$

setzen, wo q_S, φ_S, f_S als in geeigneter Weise für das Reaktionsgebiet gebildete Mittelwerte von q_P, φ_{iP}, f_P aufzufassen sind, die nur von Temperatur, Lösungsmittel und eventuell Beleuchtung abhängen. Hierdurch erhält die Formel das folgende Aussehen:

$$h = q_S \cdot e^{-\frac{\varphi_S}{kT}} \cdot N \int n\,d o \cdot [A] \cdot [B] \cdot \frac{f_A \cdot f_B}{f_S}\,. \tag{23}$$

Nach (23) gilt für die Geschwindigkeitskonstante der Brönstedschen Formel (5)

$$k = q_S \cdot e^{-\frac{\varphi_S}{kT}} \cdot N \int n\,d o. \tag{24}$$

Hier misst q_S die Wahrscheinlichkeit dafür, dass zwei im Zusammenstoss befindliche Moleküle reagieren; $N \int n\,do$ misst die Wahrscheinlichkeit eines Zusammenstosses, wenn in 1 Liter ein Molekül A und N Moleküle B vorhanden sind; $e^{-\frac{\varphi_S}{kT}}$ zeigt an, wie die Anwesenheit von anziehenden oder abstossenden Kräften zwischen den Molekülen der reagierenden Stoffe die Menge der im Zusammenstoss befindlichen Moleküle erhöht bzw. erniedrigt.

Schlussbemerkungen allgemeiner Natur.

11. Als Grundlage aller Betrachtungen in dieser Abhandlung hat die folgende Hypothese gedient:

Eine einfache, einseitig verlaufende chemische Reaktion, bestehend in der Umwandlung von einzelnen Molekülen oder von Molekülkomplexen bestimmter Konfiguration, verläuft mit einer der Konzentration der betreffenden Molekülart oder des Molekülkomplexes proportionalen Geschwindigkeit.

Wir haben gesehen, dass diese Hypothese zu einer Formel führt, deren Brauchbarkeit für Ionenreaktionen von Brönsted nachgewiesen worden ist. Das Anwendungsgebiet der Hypothese erstreckt sich aber nicht nur über Ionenreaktionen, sondern die Hypothese beherrscht wahrscheinlich den Verlauf aller chemischen Prozesse mit Ausnahme

der wenigen, bei welchen die Geschwindigkeit einer reversiblen Umwandlung als geschwindigkeitsbestimmend mitwirkt. Nur für diesen letzten muss die Hypothese in noch nicht näher anzugebender Weise geändert werden.

Für monomolekulare Umwandlungen führt die oben genannte Konzentrationshypothese unmittelbar und für polymolekulare durch die in der Brönstedschen und dieser Arbeit angestellten Überlegungen indirekt zu einer Formulierung.

Jeder Reaktionsverlauf, der aus ein oder mehreren momentan sich einstellenden reversiblen Gleichgewichtsreaktionen, zusammen mit einer oder mehreren momentanen oder langsamen irreversiblen Umwandlungen zusammengesetzt ist, lässt sich nach dieser Hypothese formulieren.

Als ursprünglich das kinetische Massenwirkungsgesetz von Wilhelmy, Harcourt und Esson, van't Hoff aufgestellt und angewandt wurde, wurde immer die Geschwindigkeit der Konzentration proportional gesetzt. Später haben aber verschiedene Forscher versucht, durch Einführung einer anderen Grösse statt der Konzentration einen besseren Anschluss an die Erfahrung zu gewinnen[1]).

Arrhenius und Euler haben den osmotischen Druck benutzt. Nernst und Bodenstein haben die Geschwindigkeit in Beziehung zu dem Begriff der freien Energie gesetzt. In neuerer Zeit ist besonders die G. N. Lewissche Aktivität als Ersatz der Konzentration vorgeschlagen und angewandt worden. Es braucht hier nur auf die Arbeiten von Harned[2]), W. C. Mc. C. Lewis und Mitarbeiter[3]), Åkerlöf[4]) und Brönsted hingewiesen zu werden. In dieser Arbeit wird jetzt versucht, die Konzentration wieder zu Ehren zu bringen.

12. Als Grundlage der Konzentrationshypothese kann die Überlegung gelten, dass es für das Eintreten einer spontanen Umwandlung in einem Molekülsystem von bestimmter Struktur und Zusammensetzung gleichgültig sein muss, ob das System an einer Stelle höheren oder kleineren Potentials ist. Nicht das Potential selbst, sondern nur die durch die äusseren Kräfte hervorgebrachten Änderungen im Molekülsystem können eventuell die Umwandlungsgeschwindigkeit verändern.

---

[1]) Wegen Literatur vgl. Brönsted, Zeitschr. f. physik. Chemie **102**, 170–171 (1922).

[2]) Journ. Amer. Chem. Soc. **40**, 1461 (1918).

[3]) Journ. Chem. Soc. London **117**, 1120 (1920); **121**, 1613 (1922).

[4]) Medd. f. K. Vet. Akad. Nobelinstitut **4**, Nr. 13 (1921); Zeitschr. f. physik. Chemie **88**, 260 (1921).

Durch die Betrachtung solcher Wirkungen kommen wir aber in das Gebiet der Katalyse, wovon unten mehr.

Eine empirische Bestätigung findet die Hypothese teils in der mit der Konzentration genau proportionalen Transformationsgeschwindigkeit der radioaktiven Körper und teils in der in dieser Abhandlung gegebenen Ableitung der Brönstedschen Formel aus ihr. Diese Formel wird ja, wie Brönsted nachgewiesen hat, durch vorliegende Erfahrungen über Ionenreaktionen gut bestätigt.

Durch die in dieser Arbeit entwickelten Anschauungen wird die Grundlage, auf welcher Brönsted versucht hat, die Konzentrationen in der chemischen Kinetik durch Aktivitäten zu ersetzen, hinfällig. Die Arbeiten, in welchen Harned, W. C. Mc. C. Lewis und Åkerlöf die Einführung der Aktivität befürwortet haben, können in derselben Weise nicht erledigt werden. Bei den von ihnen untersuchten Reaktionen sollte man nach der Brönstedschen Formel und also auch nach der Konzentrationshypothese in erster Annäherung eine mit der Konzentration proportionale Geschwindigkeit erwarten. Die Messungen, auf die sich diese Forscher stützen, sind indessen bei so hohen Konzentrationen ausgeführt, dass es noch nicht möglich ist, die Brönstedsche Formel rationell anzuwenden, und diese Versuche sind deshalb zur Prüfung der Konzentrationshypothese wenig geeignet. Nach unseren jetzigen Kenntnissen von den spezifischen Unterschieden zwischen Aktivitätskoeffizienten von Ionen mit derselben Bruttoladung und von der Bedeutung der Hydratation erscheint es doch ganz gut möglich, die gefundenen Resultate auf Grundlage der Konzentrationshypothese zu verstehen.

Ich möchte besonders hervorheben, dass man die von Arrhenius zuerst bemerkte Steigerung der katalytischen Wirkung der Wasserstoffionen mit zunehmender Salzkonzentration durch die Hydratation dieses Ions erklären könne. Diese von Nernst in seinem Lehrbuch[1]) als rätselhaft bezeichnete Erscheinung ergibt sich als notwendige Folge, falls in dem reagierenden S-Komplex das Wasserstoffion mit kleinerem Wassergehalt als in der Lösung vorhanden ist. Beträgt der Unterschied n Mole Wasser, so wird die katalytische Wirkung bei sinkendem Dampfdruck der Lösung, p, proportional $\left(\frac{p_0}{p}\right)^n$ ansteigen ($p_0 =$ Dampfdruck des reinen Wassers). In der Weise muss sich nämlich das Verhältnis zwischen Wasserstoffion und S-Komplex mit dem Dampfdruck verschieben.

---

[1]) Sechste Aufl., S. 552 (1909).

In den schönen Untersuchungen von Åkerlöf über den Einfluss von Neutralsalzen auf die Essigesterhydrolyse durch Wasserstoffionen hat man ausser diesem wichtigen Effekt auch die verschiedene Fähigkeit des Chlorions, des Nitrations und des Sulfations zur Verminderung der Aktivität der Wasserstoffionen zu berücksichtigen. Trotzdem die hier befürworteten Konzentrationshypothesen die Bedeutung der Konzentration an die Spitze stellt, muss man ja nicht vergessen, dass es wegen dem Auftreten der Aktivitätskoeffizienten in der aus ihr ableitbaren Brönstedschen Formel von grosser Wichtigkeit ist, über Aktivitätskoeffizienten gut unterrichtet zu sein, wenn man die Hypothese anwenden will. Um die Hypothese auf polymolekulare Prozesse auch in konzentrierteren Lösungen mit Sicherheit anwenden zu können, ist es notwendig, mit weit grösserer Genauigkeit als jetzt möglich aus der Zusammensetzung und Struktur eines Komplexes auf seinen Aktivitätskoeffizienten schliessen zu können. In dieser Beziehung ist noch vieles zu erreichen.

13. Nahe verwandt mit dem Einfluss der Konzentration der reagierenden Stoffe ist die Wirkung der anderen anwesenden Stoffe auf die Geschwindigkeit.

Eine grosse Anzahl dieser katalytischen Wirkungen sind durch Bildung von wohl definierten chemischen Verbindungen als Zwischenprodukte zu erklären. In allen solchen Fällen lässt sich die Geschwindigkeit auf Grundlage der Konzentrationshypothese formulieren. Es bedeutet die Anwesenheit des Katalysators, kurz gesprochen, nur das Eröffnen neuer parallel laufender Reaktionswege.

Ausser diesen so zu sagen stöchiometrisch-katalytischen Wirkungen gibt es jedoch sicher Fälle, wo der Einfluss der anwesenden fremden Stoffe dadurch zustande kommt, dass die von ihnen ausgehenden Molekülkräfte die Form des reagierenden Komplexes ändern, ohne dass eine chemische Verbindung gebildet wird. Solche Deformationen werden selbstverständlich die Umwandlungsgeschwindigkeit des reagierenden Komplexes ändern können.

Molekülkräfte, welche Deformationen hervorbringen, können auch die Aktivität des reagierenden Komplexes ändern, aber der Zusammenhang zwischen Deformation und Aktivität wird kaum einfach sein, und noch weniger der Zusammenhang zwischen Aktivität und Geschwindigkeit. Deformationen und Geschwindigkeitsänderungen werden eher mit den Molekülkräften selbst als mit den ihnen entsprechenden Potentialen in einfacher Relation stehen.

In schlecht lösenden Lösungsmitteln wird die Aktivität einer Substanz bei gleicher Konzentration bekanntlich grösser sein, als in gut lösenden. Daraus dürfen wir also nicht schliessen, dass die Substanz in den schlechten Lösungsmitteln am schnellsten umgewandelt wird. Eher würde man schliessen dürfen, dass die Umwandlung in guten Lösungsmitteln am schnellsten vor sich gehe, weil hier die grosse Löslichkeit auf starke Molekülkräfte hindeutet, welche durch Deformationen die Umwandlungsgeschwindigkeit beeinflussen können.

Es ist formell möglich, den Einfluss der Deformationen vom Standpunkt der Konzentrationshypothese zu formulieren. Man braucht nur Moleküle des Lösungsmittels und der sonstigen anwesenden Stoffe in die reagierenden, physikalischen S-Komplexe eingehen zu lassen, und die Geschwindigkeit durch Integration über alle möglichen Konstellationen zu berechnen.

Für die deformations-katalytische Wirkung der in kleiner Menge anwesenden Stoffe führt diese Betrachtung zu ähnlichen Formeln wie die für stöchiometrisch wirkenden Katalysatoren geltenden.

Für das Lösungsmittel selbst scheint diese Formulierung jedoch kaum zu bestimmten, experimentell prüfbaren Aussagen zu führen.

Am einfachsten ist es wohl deshalb, die deformationskatalytische Wirkung des Lösungsmittels unter den Wirkungen mitzurechnen, welche die „spontane“ Umwandlung des reagierenden Komplexes bewerkstelligen. Von spontaner Umwandlung ist es nämlich zweckmässig zu sprechen überall da, wo die Faktoren, welche die Umwandlung beherrschen, zwar in molekularen Dimensionen variieren, aber nach bestimmten unveränderlichen Wahrscheinlichkeitsgesetzen wirken, so dass man mit einer bestimmten, mittleren Umwandlungswahrscheinlichkeit rechnen kann.

Bei grossem Gehalt an gelösten Stoffen wird die Wirkung des Lösungsmittels an der Umwandlung abgeschwächt, und durch die Wirkung der gelösten Stoffe teilweise ersetzt. Die Umwandlungswahrscheinlichkeit einer bestimmten Konstellation des reagierenden Komplexes wird deshalb vom Gehalt der Lösung an gelösten Stoffen abhängig; ihre spontane Umwandlungsgeschwindigkeit wird sich ändern und die Voraussetzung der Konzentrationshypothese nicht erfüllt sein.

Durch die letzten Bemerkungen ergibt sich eine Begrenzung der Konzentrationshypothese. Die Umwandlungsgeschwindigkeit eines reagierenden Komplexes ist nicht allein durch seine Konzentration bestimmt, sondern auch durch die deformationskatalytischen Einflüsse des Lösungsmittels und der anwesenden Stoffe; wesentlich ist

aber dabei, dass es nicht zweckentsprechend erscheint, diese Veränderungen durch Einführung von Funktionen, wie osmotischen Druck oder Aktivität, an Stelle der Konzentration Rechnung zu tragen.

Zusammenfassung.

Es wird begründet, dass man in der chemischen Kinetik nicht die Konzentration durch den osmotischen Druck oder die Aktivität zu ersetzen hat.

Besonders lässt sich die von Brönsted aufgestellte Formel für den Einfluss der Salzkonzentration auf die Geschwindigkeit von Ionenreaktionen unter der Annahme ableiten, dass die Geschwindigkeit der Konzentration des reagierenden Komplexes proportional ist.

Bemerkung zu einem Aufsatz von F. Weigert.

Von

Otto Warburg und Erwin Negelein.

(Eingegangen am 20. 11. 23.)

Ausgehend von einer Beobachtung Thunbergs, dass beim Kochen von käuflichem Wasserstoffsuperoxyd mit Bleikarbonat Spuren von Formaldehyd entstehen, entwickelt F. Weigert in Bd. 106, S. 313 dieser Zeitschrift eine neue Theorie der Kohlensäureassimilation. Die Entwicklung der neuen Theorie verbindet Weigert mit einer Besprechung unserer Arbeiten über Assimilation, und diskutiert dabei einige unserer Ergebnisse in einer Weise, die irreführt.

1. Weigert schreibt: „Warburg und Negelein haben die Abnahme der Ausbeute mit wachsender Lichtintensität genau untersucht und sie durch Verarmungserscheinungen an Grenzflächen gedeutet. Es sind dies Vorstellungen, welche bei der Diskussion der Kinetik der Kohlensäureassimilation seit jeher geläufig sind (vgl. u. a. den Artikel ‚Photosynthese' von H. Kniep im Handwörterbuch der Naturwissenschaften VII, 781). Sie wurden von Warburg und Negelein auf Grund ihrer Versuche über die Hemmungsmöglichkeiten der Assimilation spezieller diskutiert, und es konnte damit der Nachweis geliefert werden, dass die Assimilation ein Vorgang ist, der sich an Grenzflächen abspielt."

Diese Darstellung erweckt den Eindruck, als ob der Assimilationsvorgang „seit jeher" als Grenzflächenreaktion aufgefasst und als ob diese Auffassung von uns nur „spezieller diskutiert" worden sei. Indessen überzeugt man sich bei Durchsicht der Literatur, dass vor unseren Arbeiten niemals der Gedanke ausgesprochen worden ist, die Kohlensäureassimilation sei ein Vorgang an Grenzflächen, auch nicht in dem Aufsatz von H. Kniep in dem Handwörterbuch der

Naturwissenschaften, den Weigert zum Beleg anführt. Weder direkt noch dem Sinne nach wird hier die genannte Auffassung berührt, was leicht verständlich, da unsere Versuche, als Knieps Aufsatz erschien, noch nicht vorlagen.

2. Weigert schreibt: „Messungen des photochemischen Ausnutzungsfaktors, das heisst des Bruchteils der absorbierten Strahlungsenergie, der in chemische Energie umgewandelt wird, sind für die Kohlensäureassimilation mehrfach ausgeführt worden. Von älteren Bestimmungen liegen besonders die Versuche von H T. Brown und F. Escombe vor".

Indessen überzeugt man sich bei Durchsicht der Literatur, dass vor unseren Arbeiten derartige Messungen niemals ausgeführt worden sind, auch nicht in der als Beispiel angezogenen Arbeit von Brown und Escombe, was leicht verständlich, da eine Methode zur Messung der absorbierten Strahlungsenergie nicht vorlag.

Dahlem, 18 November 1923.

Piezochemische Studien. XXIV.

Die experimentelle Bestimmung der fiktiven Volumänderung im Lösungsgleichgewicht. II.

Von

Ernst Cohen, Wilhelma A. T. de Meester und A. L. Th. Moesveld.

(Eingegangen am 21. 11. 23.)

Theoretisches.

1. Vor kurzem [1]) beschrieben wir vier Verfahren (zwei volumetrische sowie zwei elektrische), welche uns in Stand setzen die fiktive Volumänderung im Lösungsgleichgewicht auf experimentellem Wege genau zu ermitteln. Es ist dies die Volumänderung (bei T^0 und 1 Atm. Druck), welche eintritt, falls man in einer unbegrenzt grossen Menge der bei T^0 und 1 Atm. Druck gesättigten Lösung eines beliebigen Stoffes in einem beliebigen Lösungsmittel 1 Mol. (bzw. 1 Gramm) des betreffenden Stoffes auflöst.

In der genannten Abhandlung wurde folgende Gleichung abgeleitet:

$$\varDelta v = \varDelta_1 v - \gamma (1 - c_1)(c_2 - c_1). \tag{1}$$

Hierin ist $\varDelta v$ die gesuchte fiktive Volumänderung, $\varDelta_1 v$ die experimentell zu bestimmende Volumänderung, welche eintritt, falls aus einer bei der Sättigungstemperatur übersättigten Lösung [Konzentration c_2, d. h. c_2 g gelöster Substanz sind neben $(1 - c_2)$ g Lösungsmittel vorhanden] der überschüssige gelöste Stoff auskristallisiert. Es ist c_1 die Sättigungskonzentration bei der Versuchstemperatur, während γ den Koeffizienten von c^2 darstellt in folgender Gleichung:

$$v_c = \alpha + \beta c + \gamma c^2 \tag{2}$$

die das spez. Volumen der Lösung (v_c) als Funktion der Konzentration darstellt.

---

[1]) Zeitschr. f. physik. Chemie **105**, 145 (1923).

2. Lässt v_c sich nicht mittels einer Gleichung zweiten Grades darstellen (wie es z. B. in einem weiter unten zu beschreibenden System tatsächlich der Fall ist), sondern z. B. durch eine solche dritten Grades,

$$v_c = \alpha + \beta c + \gamma c^2 + \delta \gamma^3 \quad (3)$$

so lässt sich in ganz derselben Weise, wie früher beschrieben wurde[1], statt (1) folgende Gleichung ableiten:

$$\varDelta v = \varDelta_1 v - (1 - c_1)(c_2 - c_1)\{\gamma + \delta(c_2 + 2c_1)\}. \quad (4)$$

3. Ferner sei darauf hingewiesen, dass die früher für $\varDelta v$ abgeleitete Gleichung:

$$\varDelta v = v_{c_1} + (1 - c_1)\left(\frac{d v_c}{dc}\right)_{c = c_1} - v_s \quad (5)$$

sich in eine zur Verwendung sehr bequeme Form

$$\varDelta v = \varDelta_s v - \gamma (1 - c_1)^2$$

schreiben lässt, falls wir die Schmelzvolumänderung $\varDelta_s v$ einführen. Nennen wir v_l das spez. Volumen der bei der Versuchstemperatur der untersuchten Lösung unterkühlt gedachten, geschmolzenen Substanz (welche sich in Lösung befindet) und v_s deren spez. Volumen bei der nämlichen Temperatur, so ist:

$$\varDelta_s v = v_l - v_s. \quad (6)$$

Eliminiert man v_{c_1} bzw. $\left(\frac{d v_c}{dc}\right)$ aus Gleichung (5) unter Heranziehung der Gleichung (2), sowie v_l aus Gleichung (6), indem man $c = 1$ setzt, so ergibt sich aus den so entstandenen Gleichungen:

$$\varDelta v = \varDelta_s v - \gamma (1 - c_1)^2. \quad (7)$$

Experimentelles.

4. Als wir unsere Gleichung (1) durch neue Beispiele zu belegen versuchten, stiessen wir auf einen Fall, der besonderer Beachtung wert ist, da ein solcher unseres Wissens bisher an Lösungen von festen Stoffen in Flüssigkeiten noch nicht beobachtet wurde. Dieser Fall betrifft

Das System Tetrachloräthan-Naphtalin.

Wir ermittelten bei diesem System den Wert von v_c als Funktion der Konzentration nach dem früher[2]) beschriebenen Verfahren mittels des **Andreae**schen Dilatometers bei 30°·00 C.

[1]) Zeitschr. f. physik. Chemie **105**, 145 (1923).

[2]) Zeitschr. f. physik. Chemie **93**, 385 (1918), speziell §§ 69 ff.

Betreffs Einzelheiten der Versuchstechnik sei auf die genannte Abhandlung verwiesen.

Das verwendete Naphtalin zeigte nach zweimaligem Umkristallisieren aus Alkohol den Schmelzpunkt 80·10°. Unser Tetrachloräthan (ein Handelsprodukt) destillierten wir mehrmals über P_2O_5. Von zwei grösseren Fraktionen, welche aus dem nämlichen Kolbeninhalt abdestilliert waren, ermittelten wir bei 25·00° C. das spez. Volumen. Wir fanden: Spez. Vol. bei 35·00° C. = 0·62973 bzw. 0·62980. Der Siedepunkt der Flüssigkeit war (bei 760 mm Druck) 146·0—146·4°.

Das spez. Volumen (bei 30·00° C.) der bei dieser Temperatur gesättigten Lösung ergab sich in drei Bestimmungen zu:

$$v_{c_1} = 0{\cdot}75510;\quad 0{\cdot}75510;\quad 0{\cdot}75503, \text{ im Mittel } 0{\cdot}75508.$$

5. Die Resultate der Bestimmungen des spez. Volumens verschieden konzentrierter Lösungen, welche im Andreae schen Dilatometer ausgeführt wurden (Inhalt etwa 30 ccm, Durchschnitt der Kapillare 0·7—1 mm) sind in Tabelle 1 zusammengefasst.

Tabelle 1.

Gew.-Proz. Naphtalin Summe = 1	v_c gef.	v_c ber.	ber.—gef. $\times 10^5$
0·0	0·63263	0·63269	+ 6
0·0708¹	0·65747	0·65744	— 3
0·1468⁴	0·68402	0·68401	— 1
0·2220⁰	0·71032	0·71028	— 4
0·2954⁸	0·73595	0·73596	+ 1
0·3568⁷	0·75744	0·75742	— 2

Mittels der Methode der kleinsten Quadrate ergibt sich:

$$v_c = 0{\cdot}63269 + 0{\cdot}3495^0\, c. \tag{8}$$

Die nach dieser Gleichung berechneten Werte von v_c, welche für die Konzentration der bei 30·00° C. gesättigten Lösung 35·02 % ergibt, sind in der dritten Spalte aufgeführt.

6. Es ergibt sich also hier die bisher bei Lösungen von festen Stoffen in Flüssigkeiten noch nicht beobachtete Tatsache, dass das spez. Volumen der Lösung innerhalb einiger Einheiten der fünften Dezimale eine lineare Funktion der Konzentration ist. Dies besagt, dass γ in unserer Gleichung (1) den Wert Null hat.

Einerseits hat dies zur Folge, dass das hier studierte System Tetrachloräthan-Naphtalin sich nicht zu einer Anwendung der Gleichung (1)

eignet (γ hat hier ja praktisch den Wert Null), anderseits aber liegt hier der besonders einfache Fall vor, dass $\Delta v = \Delta_1 v$, d. h., dass der experimentell bestimmte Wert von $\Delta_1 v$ uns ohne weiteres Δv liefert.

7. Als wir nunmehr versuchten, bei diesem System mittels des Andreaeschen Dilatometers $\Delta_1 v$ zu ermitteln, ergab sich, dass dies hier nicht möglich ist. Füllt man nämlich das Instrument mit einer mehr oder weniger stark übersättigten Lösung und lässt dieselbe bei der Versuchstemperatur kristallisieren, so tritt infolge der Tatsache, dass die konzentrierteren Teile der Lösung von geringerer Dichte sind als die weniger konzentrierten (und die erstgenannten sich also stets im oberen Teil der Dilatometerkugel bzw. in der Dilatometerkapillare befinden) beim Auskristallisieren ein Verstopfen der Kapillare und infolgedessen Sprengung des Apparates ein.

8. Wir haben deshalb im vorliegenden Falle Δv bestimmt auf Grund der Überlegung, dass hier, wo v_c einen gradlinigen Verlauf hat, die Kurve für v_c als Konzentrationsfunktion somit mit den Tangenten in allen Punkten zusammenfällt, der Wert für Δv die Differenz ist zwischen dem spezifischen Volumen v_l der bei der Sättigungstemperatur unterkühlt gedachten, geschmolzenen Substanz und dem spezifischen Volumen v_s der festen Substanz bei der nämlichen Temperatur, also

$$\Delta v = v_l - v_s.$$

Setzen wir in unserer Gleichung (8) für $c = 1$, so erhalten wir für das spez. Volumen der unterkühlten Substanz bei 30·00° C.

$$v_l = 0{\cdot}98219.$$

9. Das spez. Volumen der festen Substanz, welches mittels eines Andreaeschen Dilatometers bestimmt wurde[1]) (Tabelle 2 enthält

Tabelle 2.

	Versuch I.	Versuch II.	Versuch III.
m_1	23·6530	22·6081	23·8019
$m_2 - m_1$	21·0792	20·0806	20·9022
$(m_2 - m_1)c_1$	11·3604	10·8222	11·2650
$(m_2 - m_1)(1 + c_1)$	32·4396	30·9028	32·1672
$m_1 - (m_2 - m_1)c_1$	12·2926	11·8459	12·5369
V	34·9538	33·4146	34·9555
$(1 + c_1)(m_2 - m_1)v_c$	24·4945	23·3341	24·2888
$V - (1 + c_1)(m_2 - m_1)v_c$	10·4593	10·0805	10·6667
v_s	0·85086	0·85097	0·85083

[1]) Zeitschr. f. physik. Chemie **93**, **385** (**1918**), speziell §§ **82** ff.

die Ergebnisse von drei derartigen Versuchen), ergab sich im Mittel zu

$$v_s = 0{\cdot}85089 \frac{\text{ccm}}{\text{g}} .$$

Es bedeuten in dieser Tabelle: m_1 das Gewicht der in das Dilatometer eingewogenen Substanz; m_2 das Gesamtgewicht von fester Substanz und Lösungsmittel; c_1 die Konzentration der bei 30·00° C. gesättigten Lösung, ausgedrückt in Gramm fester Substanz pro Gramm Lösungsmittel; schliesslich V das Volumen, welches die feste Substanz und die gesättigte Lösung im Dilatometer zusammen einnehmen. Der Wert von v_s berechnet sich nach der Gleichung[1]):

$$v_s = \frac{V + (1 - c_1)(m_2 - m_1)\, v_c}{m_1 - (m_2 - m_1)\, c_1} .$$

Nach der Gleichung $\Delta v = v_l - v_s$ finden wir nun:

$$\Delta v = 0{\cdot}98219 - 0{\cdot}85089 = \mathbf{0{\cdot}1313^0} \frac{\text{ccm}}{\text{g}} .$$

Das System Benzol—Naphtalin.

10. Das verwendete thiophenfreie Benzol zeigte nach dem Destillieren bei 760 mm Druck einen Siedepunkt von 80·15 bis 80·20°. Sämtliche Versuche wurden auch jetzt bei 30·00° C. ausgeführt. Tabelle 3 enthält die Ergebnisse der Versuche, aus denen wir nach der Methode der kleinsten Quadrate eine Gleichung für v_c ableiteten.

Tabelle 3.

Gew.-Proz. Naphtalin Summe = 1	v_c (gef.)	v_c (ber.)	ber.—gef. $\times 10^5$
0	1·15338[2])	—	—
0·45420	1·07290	1·07295	+5
0·48501	1·06771	1·06766	−5
1·00[2])	0·98219	0·98218	−1

Die Gleichung

$$v_c = \mathbf{1{\cdot}15338} - 0{\cdot}18196\,c + 0{\cdot}01076\,c^2 \qquad (9)$$

stellt die Ergebnisse gut dar, wie die dritte und vierte Spalte der Tabelle 3 zeigen.

---

[1]) Zeitschr. f. physik. Chemie **93**, 385 (1910), speziell § 83.

[2]) Mittel aus drei Bestimmungen: 1·15337; 1·15334; 1·15342.

Auf pyknometrischem Wege fanden wir in drei Versuchen für das spez. Volumen der bei 30·00° C. gesättigten Lösung:

$$1{\cdot}07358; \quad 1{\cdot}07365; \quad 1{\cdot}07360$$

im Mittel 1·07361.

Unsere Gleichung (9) liefert beim Einsetzen dieses Wertes für v_c für die Konzentration (c_1) der bei 30·00° gesättigten Lösung

$$c_1 = 0{\cdot}4504.$$

11. Der Kristallisationsversuch aus übersättigter Lösung lässt sich hier ausführen, da die Schwierigkeiten, von denen in § 7 die Rede war, nicht eintraten: die Lösungen höherer Konzentration besitzen hier eine grössere Dichte als die von geringerem Gehalte. Die Daten des Kristallisationsversuches im Andreaeschen Dilatometer sind folgende[1]): Eingewogen 15·2879 g Naphtalin. Gewicht der übersättigten Lösung 31·5207 g also Konzentration der Lösung $c_2 = 0{\cdot}4850$. Der Meniskus in der Dilatometerkapillare stellte sich bei 95·4 mm ein Dies entspricht einem Volumen von 33·6553 ccm. Nach dem Auskristallisieren (Stand des Meniskus 11·45 mm) war das Volumen 33·3947 ccm.

Da die Sättigungskonzentration $c_1 = 0{\cdot}4504$ beträgt, befinden sich nunmehr 13·3027 g Naphtalin in Lösung. Es sind somit 1·9852 g Naphtalin auskristallisiert, während die entsprechende Volumänderung 0·2696 ccm beträgt. Es ist somit:

$$\Delta_1 v = \frac{0{\cdot}2696}{1{\cdot}9852} = 0{\cdot}131^3 \, \frac{\text{ccm}}{\text{g}}.$$

Ferner ist nach Gleichung (10) $\gamma = 0{\cdot}01076$ und weiter:

$$1 - c_1 = 1 - 0{\cdot}4504 = 0{\cdot}5496;$$

$$c_2 - c_1 = 0{\cdot}4850^1 - 0{\cdot}4504 = 0{\cdot}0346.$$

Somit:

$$\gamma(1 - c_1)(c_2 - c_1) = 0{\cdot}000^2,$$

so dass wir schliesslich finden:

$$\Delta v = \Delta_1 v - 0{\cdot}000^2 = 0{\cdot}131^3 - 0{\cdot}000^2 = \mathbf{0{\cdot}131^3} \, \frac{\text{ccm}}{\text{g}} \; ^{2)}.$$

[1]) Vgl. über die Versuchstechnik Zeitschr. f. physik. Chemie **93**, 385 (1918), speziell § 73.

[2]) In unserer Abhandlung Rec. des Trav. chim. des Pays-Bas **42** (4° Série T. 3) 779 (1923) steht auf S. 783 für $\gamma(1 - c_1)(c_2 - c_1)$ der Wert $0{\cdot}0000^2$: dies soll sein $0{\cdot}000^2$. Da sich in unseren dortigen Ausführungen über das System Naphtalin-Benzol ein Fehler eingeschlichen hat, sind dieselben durch die hier gegebenen zu ersetzen.

Die Differenz $\gamma(1-c_1)(c_2-c_1)$ zwischen Δv und $\Delta_1 v$ hat in diesem Falle einen sehr geringen Wert, d. h. obwohl v_c nicht völlig linear verläuft (vgl. Gleichung 9) fällt die Abweichung vom linearen Verlauf innerhalb der Versuchsfehler.

12. Wenden wir zur Berechnung von Δv unsere Gleichung (7) an,

$$\Delta v = \Delta_s v - \gamma(1-c_1)^2$$

so finden wir, da nach § 9

$$\Delta_s v = 0{\cdot}1313 \frac{\text{ccm}}{\text{g}}$$

ist,

$$\Delta v = 0{\cdot}1313 - 0{\cdot}0107^6 (1 - 0{\cdot}4504)^2$$

$$\Delta v = 0{\cdot}1313 - 0{\cdot}003^2 = \mathbf{0{\cdot}128} \frac{\text{ccm}}{\text{g}}.$$

Das System Äthylalkohol-*p*-Nitrotoluol.

13. Den absoluten Alkohol stellten wir dar durch Destillation von Alkohol von Ätzkalk. Das *p*-Nitrotoluol war ein Kahlbaumsches Präparat (resublimatum), welches wir zweimal aus Alkohol umkristallisierten. Das spez. Volum von Lösungen verschiedener Konzentration wurde im Andreaeschen Dilatometer (bei 30·00° C.) bestimmt. Tabelle 4 enthält die Ergebnisse.

Tabelle 4.

Gew.-Proz. *p*-Nitrotoluol Summe = 1	v_c (gef.)	v_c (ber.)	ber.— gef. × 10⁴
0	1·28044 — 1·28028	—	—
0·1543⁵	1·21347	1·21385	+ 3·8
0·2780⁰	1·16211	1·16179	— 3·2
(A) 0·4173⁵	1·10431	1·10442	+ 1·1
(B) 0·4799³	1·07925	1·07909	— 1·6
(C) 0·5319⁵	1·05815	1·05826	+ 1·1

Mittels der Methode der kleinsten Quadrate findet man:

$$v_c = 1{\cdot}28035 - 0{\cdot}43628\,c + 0{\cdot}03532\,c^2. \tag{10}$$

Spalte 3 der Tabelle 4 enthält die nach dieser Gleichung berechneten Werte von v_c, die letzte Spalte die Differenzen zwischen v_c(ber.) und v_c(gef.).

Das spez. Volumen der bei 30·00° C. gesättigten Lösung wurde

auf pyknometrischem Wege (Inhalt des Pyknometers etwa 8 ccm) ermittelt. Gefunden wurden die Werte

1·14156; 1·14158; 1·14148; 1·14160,

im Mittel 1·14155.

Die Abweichungen zwischen den Einzelbeobachtungen sind hier wohl eine Folge der stark-hygroskopischen Eigenschaften des Lösungsmittels.

Mittels der Gleichung (10) berechnet sich für die Sättigungskonzentration

$$c_1 = 0{\cdot}3267^8.$$

Die mit (A), (B) und (C) bezeichneten Lösungen waren somit übersättigt.

14. An diesen wurden die betreffenden Kristallisationsversuche ausgeführt, d. h. sie wurden im Andreaeschen Dilatometer bei 30·00° C. zur Kristallisation gebracht und man bestimmte die dabei auftretende Volumänderung zur Ermittlung von $\Delta_1 v$.

Versuch mit Lösung A. Es kristallisierten (berechnet) 3·8808 g p-Nitrotoluol aus; die beobachtete Volumänderung ergab sich zu 0·3572 ccm. Somit ist

$$\Delta_1 v = 0{\cdot}09204 \frac{\text{ccm}}{\text{g}} .$$

Versuch mit Lösung B. Auskristallisiert 6·7084 g. Volumänderung 0·6112 ccm

$$\Delta_1 v = 0{\cdot}09111 \frac{\text{ccm}}{\text{g}} .$$

Versuch mit Lösung C. Auskristallisiert 9·1772 g. Volumänderung 0·8601 ccm.

Also $$\Delta_1 v = 0{\cdot}09372 \frac{\text{ccm}}{\text{g}} .$$

Nun ist für Lösung A:

$$\gamma(1 - c_1)(c_2 - c_1) =$$
$$0{\cdot}03532(1 - 0{\cdot}3267^8)(0{\cdot}4173^5 - 0{\cdot}3267^8) = 0{\cdot}00215.$$

Für Lösung B: 0·00356.

Für Lösung C: 0·00488.

Somit liefert Lösung A für

$$\Delta v = \Delta_1 v - \gamma(1 - c_1)(c_2 - c_1) =$$
$$= 0{\cdot}09204 - 0{\cdot}00215 = \mathbf{0{\cdot}089}^9.$$

Lösung B: $\Delta v = \mathbf{0{\cdot}087}^6$.

Lösung C: $\Delta v = \mathbf{0{\cdot}088}^8$.

15. Wie wir bereits früher[1]) angedeutet haben, lässt sich aus diesen Kristallisationsversuchen auch das spez. Volumen des gelösten Stoffes (v_s) berechnen, jedoch, da die auskristallisierte Menge nur gering ist, selbstverständlich mit weit geringerer Genauigkeit als nach dem Andreaeschen Verfahren.

Für Lösung A fanden wir: Nach dem Auskristallisieren von 3·8808 g (a) fester Substanz war das Gesamtvolumen der gesättigten Lösung und der Kristalle 31·4976 ccm (b). Das Gewicht der gesättigten Lösung betrug 24·9650 g (c) also deren Volumen 28·4993 ccm (d). Das Volumen der 3·8808 g fester Substanz war demnach

$$31{\cdot}4976 - 28{\cdot}4993 = 2{\cdot}9983 \text{ ccm}.$$

Somit $$v_s = \frac{2{\cdot}9983}{3{\cdot}8808} = 0{\cdot}7726 \, \frac{\text{ccm}}{\text{g}}.$$

Für Lösung B:

$$a = 6{\cdot}708; \quad b = 31{\cdot}2135; \quad c = 22{\cdot}7803; \quad d = 26{\cdot}0053.$$

Also: $$v_s = 0{\cdot}7763 \, \frac{\text{ccm}}{\text{g}}.$$

Für Lösung C:

$$a = 9{\cdot}1772; \quad b = 30{\cdot}9898; \quad c = 20{\cdot}9213; \quad d = 23{\cdot}8832.$$

Somit $$v_s = 0{\cdot}7744 \, \frac{\text{ccm}}{\text{g}}.$$

Im Mittel $$v_s = 0{\cdot}7744 \, \frac{\text{ccm}}{\text{g}}.$$

16. Schliesslich sei noch darauf hingewiesen, dass wir an der Lösung B eine Erscheinung beobachteten, welche darauf hinweist, dass bei Zimmertemperatur eine zweite Modifikation des p-Nitrotoluols existenzfähig ist.

Als nämlich das mit übersättigter Lösung gefüllte Dilatometer, nachdem die Einstellung des Meniskus in der Kapillare bei 30·00° C. erfolgt war, bei Zimmertemperatur gewogen wurde, kristallisierte eine Substanz aus, welche merkwürdigerweise völlig in Lösung trat, als man das Instrument wieder auf 30·00° C. brachte. Beim Impfen der nunmehr entstandenen Lösung, welche auf 30·00° C. gehalten wurde (durch die Kapillare), mittels eines Kristalles, welcher unserer Vorratsflasche mit p-Nitrotoluol entnommen war, trat Kristallisation der Lösung ein.

---

[1]) Zeitschr. f. physik. Chemie **105**, 145 (1923), speziell § 7.

Das System Äthylacetat-Resorcin.

17. Das benutzte Äthylacetat wurde nach vorheriger Reinigung mehrmals von Phosphorpentoxyd abdestilliert. Das Resorcin (Merck, purissimum, resublimatum) wurde ohne weiteres benutzt. Die Bestimmung des spezifischen Volumens von Lösungen verschiedener Konzentration wurde im Andreaeschen Dilatometer vorgenommen.

Tabelle 5 enthält die Ergebnisse der Messungen.

Tabelle 5.

Versuchsnummer	Dilatometer	Prozente Resorcin Summe = 1	v_c (gef.)	v_c (ber.)	gef.—ber. $\times 10^5$
1	C	0	1·12616	—	—
2	D	$0{\cdot}1378^6$	1·07066	1·07062	— 4
3	C	$0{\cdot}2534^5$	1·02764	1·02757	— 7
4	D	$0{\cdot}3752^5$	0·98528	0·98536	+ 8
5	C	$0{\cdot}4611^6$	0·95728	0·95741	+13
6	D	$0{\cdot}5812^1$	0·92062	0·92062	0
7	C	$0{\cdot}6590^5$	0·89816	0·89808	— 8
8	D	$0{\cdot}6304^0$	0·90620	0·90626	+ 6
9	C	$0{\cdot}6849^8$	0·89084	0·89079	— 5

Mittels der Methode der kleinsten Quadrate wurde für v_c gefunden:

$$v_c = 1{\cdot}12616 - 0{\cdot}4202^5 c + 0{\cdot}12997\, c^2 - 0{\cdot}02640\, c^3. \qquad (11)$$

Eine quadratische Gleichung gab keinen befriedigenden Anschluss an die Versuchsdaten. Die sechste Spalte unserer Tabelle zeigt, dass die kubische Gleichung die Versuche gut darstellt.

Für das spezifische Volumen der bei 30·00° C. gesättigten Lösung fanden wir in drei Versuchen:

0·93985; 0·93985; 0·93983.

Mittels dieses Wertes (im Mittel 0·93984) findet man mit Hilfe der Gleichung (11) für die Sättigungskonzentration bei dieser Temperatur $c_1 = 0{\cdot}5174^7$.

Da v_c sich in diesem Falle mittels einer Gleichung dritten Grades darstellen lässt, haben wir nach § 2 zur Berechnung von Δv Gleichung (4) anzuwenden. Hierin ist:

$$\gamma = 0{\cdot}1299^7;\ \delta = -0{\cdot}0264^0;\ c_1 = 0{\cdot}5174^7;\ 1 - c_1 = 0{\cdot}4825^3,$$

während die Werte von $c_2 - c_1$ und $c_2 + 2c_1$ für die übersättigten Lösungen 6, 7, 8 und 9 (vgl. Tabelle 5) in Tabelle 6 verzeichnet sind.

Tabelle 6.

	Lösung 6	Lösung 7	Lösung 8	Lösung 9
$c_2 - c_1$	0.0637^{4}	0.1415^{8}	0.1129^{3}	0.1675^{1}
$c_2 + 2c_1$	1.6161^{5}	1.6939^{0}	1.6653^{4}	1.7199^{2}

Man findet:

	Lösung 6	Lösung 7	Lösung 8	Lösung 9
$\Delta_1 v - \Delta v$	0.00268^{5}	0.00582^{4}	0.00468^{7}	0.00683^{5}

18. Der zu jeder Lösung gehörige $\Delta_1 v$-Wert wurde nunmehr im Dilatometer durch Auskristallisierenlassen des überschüssigen festen Stoffes (bei 30.00° C.) ermittelt.

So wurde gefunden für Lösung 6:

Auskristallisiert 4.5649 g
Volumänderung 0.0624 ccm.

Also $\Delta_1 v = 0.0136 \frac{\text{ccm}}{\text{g}}$.

Für Lösung 7:

Auskristallisiert 10.8884 g
Volumänderung 0.1800 ccm.

Also $\Delta_1 v = 0.0165^{3} \frac{\text{ccm}}{\text{g}}$.

Für Lösung 8:

Auskristallisiert 8.2001 g
Volumänderung 0.1365 ccm.

Also $\Delta_1 v = 0.0166^{4} \frac{\text{ccm}}{\text{g}}$.

Für Lösung 9:

Auskristallisiert 12.9905 g
Volumänderung 0.2255 ccm.

Also $\Delta_1 v = 0.0173^{6} \frac{\text{ccm}}{\text{g}}$.

Folgende Tabelle 7 erleichtert die Übersicht über die erhaltenen Ergebnisse und die Berechnung von Δv für die verschiedenen Lösungen mittels Gleichung (4).

19. Es ist nun auch hier möglich, aus den Kristallisationsversuchen das spezifische Volumen des festen Stoffes (bei 30.00° C.) zu berechnen.

Für Lösung 6:

Nach dem Auskristallisieren von 4.5649 g (*a*) fester Substanz war das Gesamtvolumen der gesättigten Lösung und der Kristalle 31.7387 ccm (*b*).

Tabelle 7.

	Lösung 6	Lösung 7	Lösung 8[1]	Lösung 9
$\Delta_1 v$	$0{\cdot}0136^{7}$	$0{\cdot}0165^{3}$	$0{\cdot}0166^{4}$	$0{\cdot}0173^{6}$
$\Delta_1 v - \Delta v$ nach Tab. 6	$0{\cdot}0026^{8}$	$0{\cdot}0058^{2}$	$0{\cdot}0046^{8}$	$0{\cdot}0068^{3}$
$\Delta v =$	$0{\cdot}011^{0}$	$0{\cdot}010^{7}$	$0{\cdot}011^{9}$	$0{\cdot}010^{5}$

Im Mittel $\Delta v = \mathbf{0{\cdot}011^{0}} \frac{\text{ccm}}{\text{g}}$.

Das Gewicht der gesättigten Lösung betrug 29·9780 g (c), also deren Volumen 28·1740 ccm (d).

Das Volumen der 4·5649 g fester Substanz war demnach

$$31{\cdot}7387 - 28{\cdot}1740 = 3{\cdot}5647 \text{ ccm},$$

$$\text{also: } v_s = 0{\cdot}7808^{9}.$$

Für Lösung 7:

$$a = 10{\cdot}8884 \text{ g}$$
$$b = 33{\cdot}1493 \text{ ccm}$$
$$c = 26{\cdot}2211 \text{ g}$$
$$d = 24{\cdot}6433 \text{ ccm}$$
$$\text{also: } v_s = 0{\cdot}7812^{1}.$$

Für Lösung 8:

$$a = 8{\cdot}2001 \text{ g}$$
$$b = 31{\cdot}6177 \text{ ccm}$$
$$c = 26{\cdot}8418 \text{ g}$$
$$d = 25{\cdot}2265 \text{ ccm}$$
$$\text{also: } v_s = 0{\cdot}779^{4}.$$

Und schliesslich für Lösung 9:

$$a = 12{\cdot}9905 \text{ g}$$
$$b = 33{\cdot}1105 \text{ ccm}$$
$$c = 24{\cdot}4316 \text{ g}$$
$$d = 22{\cdot}9616 \text{ ccm}$$
$$\text{also: } v_s = 0{\cdot}7812^{5}.$$

Im Mittel[1] finden wir somit für

$$\boldsymbol{v_s = 0{\cdot}7811} \frac{\text{ccm}}{\text{g}}.$$

[1] Da beim Kristallisationsversuch an dieser Lösung eine Komplikation eintrat, wurde diesem Versuch ein geringeres Gewicht zuerteilt.

Das spezifische Volumen der (bei 30·00° C.) unterkühlt gedachten Substanz ergibt sich aus unserer Gleichung (11), wenn man darin c gleich Eins setzt:

$$v_l = 0{\cdot}8094^8.$$

Für die Volumänderung beim Übergang der festen Substanz bei 30·00° C. in die bei dieser Temperatur unterkühlt gedachte Schmelze finden wir dann:

$$\Delta_s v = v_l - v_s = 0{\cdot}8094^8 - 0{\cdot}7811 = 0{\cdot}028^4 \frac{\text{ccm}}{\text{g}}.$$

20. Zum Schlusse mögen hier einige Betrachtungen folgen über den Zusammenhang zwischen der chemischen Konstitution von Stoffen und deren Δv beim Schmelzpunkt bei 0 (bzw. 1) Atmosphären Druck, obwohl denselben, soweit bis heute Versuchsmaterial vorliegt, nur ein orientierender Charakter beizulegen ist.

Bridgman[1]) hat bereits darauf hingewiesen, dass beim Substituieren schwererer Atome bzw. Gruppen in den Molekeln organischer Stoffe der Wert von Δv im allgemeinen steigt. So ist z. B. Δv beim Ortho-Kresol ($C_6H_4CH_3OH$) gleich 0·0838, beim p-Nitrophenol ($C_6H_4.NO_2.OH$) gleich 0·0891, doch sei darauf hingewiesen, dass beim Anilin ($C_6H_5NH_2$), Nitrobenzol ($C_6H_5NO_2$), die die Werte 0·0854 bzw. 0·0814 aufweisen, diese Regelmässigkeit nicht vorliegt.

Ferner weist er darauf hin, dass die OH-Gruppe eine Erniedrigung von Δv herbeiführt (C_6H_6 0·1317; $C_6H_5NH_2$ 0·0854; C_6H_5OH 0·0567; p-$C_6H_4CH_3NH_2$ 0·1413; o-$C_6H_4CH_3OH$ 0·0838 usw.). Der von uns für Resorcin gefundene Wert $\Delta_s v = 0{\cdot}028$ (bei 30·00° C.) ist viel kleiner als der des Phenols; dies ist im Sinne der soeben genannten Tatsachen, da die Molekel zwei OH-Gruppen enthält, wobei indes zu bemerken ist, dass der hier gefundene Wert beim Extrapolieren auf den etwa 90° höher liegenden Schmelzpunkt des Resorcins ein viel grösserer wird. Um wieviel er steigt, hängt ab von der Differenz zwischen dem Ausdehnungskoeffizienten der festen und flüssigen Substanz. Ferner könnte es fraglich sein, ob man die Δv-Werte verschiedener Stoffe gerade bei ihrem Schmelzpunkt untereinander zu vergleichen hat; dass dieser Punkt in erster Annäherung eine korrespondierende Temperatur für verschiedene Stoffe darstellt, dürfte für die Wahl dieser Temperatur plädieren.

Auch wäre bei der Frage, welcher Δv-Wert durchschlaggebend ist, zu beachten, dass die Möglichkeit vorliegt, dass mehrere Modifika-

[1]) Physical Review, N. S. **6**, 94 (1915); speziell S. 110ff.

tionen der untersuchten Substanz auftreten, wobei sich dann die Frage ergibt, ob der Schmelzpunkt der stabilen bzw. der der metastabilen Form in Rechnung zu ziehen wäre. Stellen wir uns vorläufig auf den Standpunkt, dass die Gegenwart von *OH*-Gruppen erniedrigend auf die Δv-Werte wirkt, so könnte man zur Prüfung dieser Regelmässigkeit zwei Wege einschlagen:

a) Vergrösserung der Zahl der *OH*-Gruppen in der Molekel.

b) Herabsetzung des übrigen Teiles der Molekel, so dass der Einfluss der *OH*-Gruppe stärker in den Vordergrund tritt.

Zu a). Zur Prüfung dieses Punktes würde sich die Bestimmung des $\Delta_s v$-Wertes eines Zuckers besonders eignen, mit seinen vielen *OH*-Gruppen. Zwar liegt eine derartige Bestimmung bis heute nicht vor, doch lassen sich die Messungen, welche vor längerer Zeit im van 't Hoff-Laboratorium über den Einfluss des Druckes auf die Löslichkeit des Mannits ausgeführt wurden, zu einer ersten Orientierung verwenden. Es ergab sich damals, dass die Löslichkeit dieses Stoffes bei Druckerhöhung (Temp. 25° C.) zunimmt, dass also Δv negativ ist nach dem van 't Hoff-Le Chatelierschen Prinzip.

Es ist demnach wahrscheinlich, dass $\Delta_s v$ sehr gering ist, vielleicht selbst negativ.

Zu b). Ein Beispiel des unter b) genannten Falles liefert uns das Wasser, in welchem die *OH*-Gruppe eine in den Vordergrund tretende Rolle spielt. Gerade hier ist die Volumänderung beim Schmelzen eine stark ausgeprägte. Bekanntlich liegt beim Wasser der seltene Fall einer negativen Volumänderung vor.

Beim Hydroperoxyd mit seinen zwei Hydroxydgruppen liesse sich erwarten, dass $\Delta_s v$ noch stärker negativ wäre als beim Wasser. Die Untersuchungen von Maass und Hatcher[1]), welche beim Schmelzpunkt der Substanz für die Dichte des festen Peroxyds etwa 1·64, für die des flüssigen etwa 1·46 fanden, ergeben offenbar gerade das Gegenteil. Beim Durchmustern der Literatur auf diesem Gebiete stellt sich alsbald heraus, dass das Material sehr dürftig ist. Zwar hat Block[2]) $\Delta_s v$ einer grösseren Anzahl von Stoffen bestimmt, seine Versuche verdienen indes, worauf wir bereits früher[3]) hinwiesen, und wie auch Bridgman fand, dem wir genaue Messungen auf diesem Gebiete verdanken, kein grosses Zutrauen, da sich in vielen Fällen bedeutende Versuchsfehler eingeschlichen haben.

1) Journ. Amer. Chem. Soc. **42**, 2548 (1920).
2) Zeitschr. f. physik. Chemie **78**, 385 (1912).
3) Zeitschr. f. physik. Chemie **93**, 385 (1918), speziell § 75.

Welche enormen Differenzen hier vorliegen, mögen folgende Werte für $\Delta_s v$ beweisen:

Anilin	0·1314	Block	0·0854	Bridgman
Methyloxalat	0·0816	„	0·1453	„

Bei dieser Sachlage wäre es als verfrüht anzusehen, bereits heute allgemeine Schlüsse ziehen zu wollen.

Zusammenfassung.

Es wurde die fiktive Volumänderung im Lösungsgleichgewicht für mehrere Systeme auf experimentellem Wege ermittelt nach einem früher von uns beschriebenen Verfahren.

Utrecht, van 't Hoff-Laboratorium.
November 1923.

Ein experimenteller Beitrag zur Theorie der Strahlungsumformungen[1].

Von

Gertrud Kornfeld.

(Eingegangen am 30. 11. 23.)

In einer kürzlich erschienenen Veröffentlichung[2]) hat Weigert die Deutung der sensibilisierten Reaktionen durch eine Strahlungstheorie unternommen und zwar spielt die Strahlung dabei eine zwiefache Rolle. Nach der ersten und wesentlichen Annahme soll — etwa bei der Sensibilisierung des Ozonzerfalls durch belichtetes Chlor — die Unabhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit von der Ozonkonzentration bis herab zu Bruchteilen von mm Quecksilber dadurch erklärt werden, dass völlig reines Chlor überhaupt unfähig zur wahren Absorption ist und die gesamte eingestrahlte Energie wieder ausstrahlt. Diese isochromatische Fluoreszenz müsste sich zweifellos experimentell feststellen lassen, trotz der Minderung der Intensität, die dadurch entsteht, dass der einseitig gerichtete Lichtstrahl in allseitige Ausbreitung umgewandelt wird. Auch die Versuche von Mellor[3]) und Cordier[4]), die gefunden hatten, dass ein Chlorknallgasgemisch bei Belichtung durch einen Mantel von trockenem Chlor zur Reaktion gebracht werden konnte, nicht aber bei Belichtung durch einen Mantel von feuchtem Chlor, müssten nachgeprüft und auf diese Weise die Berechtigung der Theorie durch das Experiment entschieden werden.

Im vorliegenden Fall muss uns aber die weitere Annahme beschäftigen, dass die Strahlung auch die Übertragung der Energie vom Sensibilisator auf den reagierenden Stoff übernimmt; in dem von Weigert besprochenen Spezialfall soll also das Ozon das vom Chlor absorbierte und reemittierte Licht seinerseits absorbieren und dadurch reaktionsfähig werden. Er legt auf diese Vorstellung keinen Nachdruck

[1]) Zeitschr. f. physik. Chemie **102**, 416 (1922); **106**, 407 (1923).
[2]) Zeitschr. f. physik. Chemie **106**, 407 (1923).
[3]) Journ. Chem. Soc. **81**, 1289 (1902).
[4]) Wiener Monatsber. **21**, 655 (1900).

und bevorzugt sie zunächst nur wegen ihrer Einfachheit, betont auch, dass die Annahme, die Energieübertragung vom Sensibilisator auf den reagierenden Stoff erfolge durch Strahlung, keineswegs neu sei. Aus diesem letzteren Grund wurde auch der Versuch, der im folgenden wiedergegeben werden soll, bisher nicht veröffentlicht, sondern sollte im Rahmen einer grösseren Arbeit erscheinen; doch um seines inneren Zusammenhangs willen mit der eben besprochenen Annahme sei er hier kurz mitgeteilt.

Vor einigen Jahren hatten Bodenstein und Bütefisch[1]) nachgewiesen, dass bei der durch sichtbares Licht bewirkten Bildung von Phosgen aus Kohlenoxyd und Chlor zugesetzter Sauerstoff nicht nur hemmend wirkte, sondern auch selbst mit dem Kohlenoxyd unter Bildung von Kohlendioxyd reagierte. Später hatten Bodenstein und Kahle[2]) festgestellt, dass diese sensibilisierte Reaktion erst einsetzte, wenn schon etwas Phosgen gebildet war.

Nahm man an, dass die sensibilisierende Energieübertragung durch Strahlung erfolgte, so konnte es keineswegs die vom Chlor absorbierte Frequenz sein, da sie im sichtbaren Gebiet lag, wo Kohlenoxyd und Sauerstoff, ebenso auch das Phosgen, durchsichtig sind. Man musste sich dann vorstellen, dass bei der Bildung des Phosgens eine Energieabgabe durch Strahlung eintrat und zwar durch Strahlung im ultravioletten Gebiet des Spektrums. Da Phosgen schon im langwelligen Ultraviolett absorbiert, Kohlenoxyd und Sauerstoff erst im kurzwelligen, konnte die notwendige Anwesenheit von Phosgen bei der sensibilisierten Reaktion darauf zurückzuführen sein.

Auf Grund dieser Überlegungen veranlasste ich Herrn Birnbaum[3]) zu dem Versuch, die Phosgenbildung im Licht und die sensibilisierte Reaktion in getrennten Räumen durchzuführen, wobei die Trennungswand aus Quarz sein sollte, um der ultravioletten Strahlung Durchgang zu gewähren.

Die Apparatur war im wesentlichen die gleiche wie bei den Versuchen von Bodenstein und Bütefisch, sowie Bodenstein und Kahle, und ist an anderer Stelle ausführlicher geschildert worden. Hier ist lediglich das Reaktionsgefäss von Interesse, ursprünglich ein

---

[1]) Bodenstein, Ergebn. d. exakt. Naturw. I, 282; Bütefisch, Diss., Hannover 1921.

[2]) Diss. Kahle, Hannover 1922, bisher nicht im Druck erschienen. Doch hat Herr Prof. Bodenstein mir freundlichst die Erlaubnis erteilt, mich auf dieses Resultat zu beziehen.

[3]) Der Versuch ist in einer Diplomarbeit niedergelegt, die H. Birnbaum im April 1923 der Technischen Hochschule Hannover eingereicht hat.

an beiden Enden rund zugeschmolzener Glaszylinder von etwa 300 ccm Inhalt mit zwei kapillaren Zuführungen zum Einleiten und Abpumpen der reagierenden Gase; dieser Zylinder wurde von vorne, also durch einen Teil der Mantelfläche belichtet. Für den speziellen Fall nun war in seinem Innern konzentrisch ein kleiner Zylinder aus durchsichtigem Quarzglas angebracht, dessen eines Ende zugeschmolzen war und dessen anderes Ende in eine Quarzkapillare mündete, durch die die Gaszuführung erfolgen konnte. Diese Kapillare führte durch ein Ende des Glaszylinders nach aussen und war mittels eines verkitteten Schliffs darin befestigt. Äusseres und inneres Gefäss hatten auf diese Weise getrennte Zuleitungen, die nur durch einen Hahn miteinander in Verbindung gesetzt werden konnten; der Reaktionsverlauf konnte in jedem Gefäss für sich durch Druckänderung verfolgt werden.

Die Versuche wurden nun in folgender Weise ausgeführt: im äusseren Gefäss wurde zunächst durch Belichtung aus Chlor und überschüssigem Kohlenoxyd Phosgen erzeugt und die Reaktion vollkommen zu Ende verlaufen lassen. Mit diesem Phosgen wurde dann das innere evakuierte Gefäss bis zu einem Druck von 30 mm Quecksilber gefüllt, nachher überdies mit 371 mm CO und 188 mm O_2. Im äusseren Gefäss wurde dann nach Leerpumpen und Wiederfüllen in üblicher Weise durch Bestrahlung Phosgen aus Kohlenoxyd und Chlor erzeugt und zwar bei den wechselndsten Konzentrationsverhältnissen, ein paar Mal auch unter Zusatz von Sauerstoff. Im ganzen waren es 58 verschiedene Füllungen, die unter Belichtung im äusseren Gefäss umgesetzt wurden. Trotzdem konnte im inneren Gefäss keine merkbare Druckänderung festgestellt werden, so dass also die sensibilisierte Reaktion

$$2\,CO + O_2 = 2\,CO_2$$

jedenfalls nicht stattgefunden hatte.

Da aber bei den früheren Untersuchungen die Reaktionsgeschwindigkeit der sensibilisierten Reaktion in der Grössenordnung der durch Sauerstoffzusatz gehemmten Phosgenbildung gleich und bei stärkerem Sauerstoffzusatz sogar überlegen gefunden worden war, bedeutet der negative Ausfall des vorliegenden Versuchs, dass die Voraussetzungen irrig waren, unter denen er angestellt wurde. Die Sensibilisierung der Kohlendioxydbildung erfolgt nicht durch Strahlung, zumindest nicht durch eine Strahlung, für die Quarz durchlässig ist, und die Vorstellung von der Energieübertragung auf kinetischem Wege hat durch dieses Resultat eine neue Stütze bekommen.

Hannover, 28. November 1923.

Über das Gleichgewicht Wasserstoffion-Methylalkohol-Wasser.

Von

Heinrich Goldschmidt und Peter Dahll.

(Mitgeteilt von H. Goldschmidt.)

(Eingegangen am 21. 11. 23.)

Vor einer Reihe von Jahren habe ich mittels Leitfähigkeitsmessungen in äthylalkolischen Lösungen von Chlorwasserstoff verschiedenen Wassergehalts die Verteilung des Wasserstoffions zwischen Äthylalkohol und Wasser bestimmen können [1]). Es war von Interesse, die analogen Verhältnisse für methylalkoholische Lösungen feststellen zu können, um daraus Schlüsse auf die antikatalytische Wirkung des Wassers bei der Veresterung von Säuren in Methylalkohol zu ziehen. Die älteren Versuche über die Leitfähigkeit von *HCl* in Methylalkohol [2]) sind nicht ausreichend, da die Verdünnung der Lösungen nicht weit genug getrieben und dadurch die Berechnung von λ_∞ unsicher war. Deshalb habe ich schon 1917 meinen damaligen Privatassistenten Dr. E. Finne † veranlasst, die Leitfähigkeit von Chlorwasserstoff und einer Reihe organischer Säuren in Methylalkohol verschiedenen Wassergehalts zu bestimmen. Die Resultate seiner Arbeit sind in seiner Dissertation [3]) niedergelegt. 1922 hat mein Assistent cand. real. Fredrik Aas in derselben Richtung gearbeitet, und seit Anfang 1923 hat Dr. Peter Dahll neben anderen Versuchen speziell die Leitfähigkeit von *HCl* einer neuen eingehenden Untersuchung unterworfen, deren Resultate hier mitgeteilt werden.

---

[1]) Zeitschr. f. physik. Chemie **89**, 129 (1914).
[2]) H. Goldschmidt und A. Thuesen, Zeitschr. f. physik. Chemie **81**, 30 (1912).
[3]) Die Leitfähigkeit von Säuren und Salzen in Methylalkohol, Dresden 1919.

Der zu unseren Versuchen angewandte Methylalkohol war von Stora Kopparbergs Bergslags-Aktiebolag in Stockholm bezogen. Er war acetonfrei, der Wassergehalt, reaktionskinetisch bestimmt, zeigte sich in den verschiedenen Sendungen verschieden. Seine Normalität lag zwischen 0·02 und 0·06. Alles destillierte bei 66·5° C. über. Die Entwässerung geschah hauptsächlich mit Calcium, in einigen Fällen wandten wir nach dem Vorschlag von N. Bjerrum Magnesium an. Dieses hat den Vorteil der grösseren Billigkeit, erspart aber nicht die zweimalige Nachbehandlung mit Sulfanilsäure zur Entfernung flüchtiger basischer Bestandteile. Solche finden sich auch in geringer Menge im Methylalkohol selbst, wie sich aus dem Verlauf der Leitfähigkeitskurven von HCl-Lösungen im ursprünglichen Alkohol ersehen liess.

Der Wassergehalt des Methylalkohols wurde durch Messung der Veresterungsgeschwindigkeit von Phenylessigsäure (0·1 norm.) mit 0·05 norm. HCl bei 25° C. gefunden. Die Normalität des Wassers n wurde mittels der Formel

$$n = \frac{1{\cdot}0783\, t + x}{\ln \dfrac{a}{a-x}} - (r + a)$$

berechnet, worin t die Zeit in Stunden, a die anfängliche Konzentration der Phenylessigsäure, x die der umgesetzten Säure bedeutet. r ist gleich 0·21 zu setzen. Diese Formel gibt bis $n = 0{\cdot}5$ sehr gut stimmende Resultate. Die schwächeren Wasserkonzentrationen wurden alle mit dieser Formel kontrolliert, wie auch die Abwesenheit von Wasser durch Veresterungsversuche festgestellt wurde.

Die Pipetten für die Verdünnungen waren für Methylalkohol geeicht, das Leitfähigkeitsgefäss hatte die von mir früher gewählte Form, die Messapparate waren von Hartmann & Braun bezogen.

In der folgenden Tabelle 1 gebe ich alle Leitfähigkeitsmessungen. n ist die Normalität des Wasserzusatzes. Λ_∞ wurde nach der bekannten Formel von Kohlrausch berechnet und zwar aus den drei Kombinationen

$$\lambda_{160} - \lambda_{640},\ \lambda_{320} - \lambda_{1280} \text{ und } \lambda_{640} - \lambda_{2560}.$$

Wie aus der Tabelle 1 zu ersehen, gibt die angewandte Formel durchweg gut untereinander stimmende Werte.

In der oben zitierten Abhandlung von 1914 habe ich die Beziehung entwickelt, die zwischen den Leitfähigkeiten bei unendlich grosser Verdünnung für absoluten und für wasserhaltigen Alkohol Λ_0 und Λ_n, ferner dem Wassergehalt n, den Wanderungsgeschwindigkeiten

Tabelle 1. Leitfähigkeit von HCl in absolutem und wasserhaltigem Methylalkohol bei 25° C.

Tabelle 1. Leitfähigkeit von HCl in absolutem und wasserhaltigem Methylalkohol bei 25° C.

n	10	20	40	80	160	320	640	1280	2560	λ_∞ 160–640	λ_∞ 320–1280	λ_∞ 640–2560	λ_∞ Mittel
—	116·8	129·6	142·2	153·4	163·2	171·0	178·2	183·2	187·6	203·7	204·0	203·6	204·2
—	116·8	129·7	141·9	152·9	163·4	171·2	178·5	184·0	187·7	204·2	205·8	203·4	
—	116·8	130·0	141·9	153·0	163·3	170·8	178·4	183·4	187·7	204·1	204·9	203·5	
—	116·7	130·1	142·3	153·4	163·4	171·4	178·5	183·5	187·8	204·2	204·1	203·6	
0·011	115·2	128·6	140·8	151·6	160·3	168·1	175·0	179·8	184·0	200·0	199·7	199·3	199·8
0·011	115·0	128·4	140·8	151·3	160·0	168·1	174·7	179·7	183·8	199·7	199·5	199·3	
0·026	114·0	127·7	139·2	149·8	158·5	166·1	171·5	176·3	179·6	193·6	193·7	193·4	193·7
0·026	114·4	128·0	139·5	150·0	158·8	166·5	171·8	176·7	179·9	193·9	194·0	194·0	
0·05	108·2	116·9	127·2	140·2	149·4	156·9	163·4	168·0	172·1	187·2	186·9	186·9	187·1
0·05	108·2	116·9	127·2	140·2	149·4	156·9	163·4	168·2	172·0	187·2	187·4	186·7	
0·1	100·6	111·0	120·7	130·0	139·1	146·5	152·6	157·1	160·8	175·6	175·2	174·8	174·9
0·1	99·7	109·6	120·5	130·1	139·0	146·2	152·3	156·7	160·4	175·0	174·6	174·2	
0·2	90·6	100·5	109·8	117·9	125·4	131·8	137·6	141·7	145·2	158·4	158·6	158·1	158·4
0·2	91·0	100·5	109·9	118·0	125·5	131·9	137·6	141·7	145·4	158·2	158·4	158·7	
0·2	91·7	100·8	109·9	118·0	125·4	131·8	137·6	141·6	145·3	158·4	158·3	158·4	
0·3	85·4	95·4	102·9	110·6	117·5	124·4	129·4	133·6	136·7	149·6	149·2	149·1	149·2
0·3	85·5	95·4	102·7	110·4	117·2	124·2	129·1	133·4	136·4	149·3	149·0	148·8	
0·5	77·7	84·7	94·5	102·1	108·5	114·1	118·8	122·4	125·4	136·3	136·5	136·6	136·5
0·5	77·7	86·0	94·5	101·8	108·1	114·1	118·7	122·4	125·2	136·8	136·5	136·3	
1·0	70·9	78·0	86·3	92·2	97·8	102·5	106·7	109·6	112·1	121·8	121·6	121·3	121·4
1·0	70·7	78·3	85·8	92·4	97·8	102·5	106·4	109·5	111·8	121·0	121·3	121·1	
2·0	66·9	74·0	81·1	87·0	92·3	96·6	100·1	102·8	105·1	113·4	113·4	113·6	113·4
2·0	66·7	74·0	81·0	87·0	92·2	96·6	100·0	102·7	104·9	113·3	113·1	113·3	
3·0	66·6	73·9	80·2	85·7	90·2	94·3	97·2	99·6	101·7	(109·1)	108·6	(109·4)	108·4
3·0	66·4	73·7	80·3	85·7	90·2	94·1	97·1	99·4	101·4	108·8	108·4	108·4	
3·0	66·4	73·7	80·2	85·7	90·2	94·1	96·8	99·3	101·1	108·0	108·2	108·4	

der Komplexionen $(CH_4O, H)^{\cdot}$ und $(H_2O, H)^{\cdot}$ u und u' und der Gleichgewichtskonstante r für das System Wasserstoffion-Alkohol-Wasser besteht. Diese Relation lautet:

$$\Lambda_0 - \Lambda_n = \frac{(u - u')\,n}{n + r}\,.$$

Durch Einsetzen des Wertes 204·2 für Λ_0 und durch Kombination von je zwei zusammengehörigen Werten von n und Λ_n gelingt es, r und $u - u'$ zu berechnen, wie es aus Tabelle 2 zu ersehen ist. Unter I sind die direkt gefundenen Λ_n-Werte zur Berechnung benutzt. In dem mit II korr. überschriebenen Teil der Tabelle ist Rücksicht auf die Änderung der Viskosität durch den Wasserzusatz genommen. Die Berechnung der Viskositätsänderung wurde auf Grundlage der Versuche von O. F. Tower[1]) vorgenommen. Herr Dr. E. Schreiner, der mich

Tabelle 2.

I.				II. korrigiert		
n	Λ_n	r	$u - u'$	Λ_n	r	$u - u'$
0·05 0·10	187·1 174·9	0·249	102·3	187·8 176·2	0·242	95·7
0·05 0·2	187·1 158·4	0·254	104·0	187·8 160·8	0·243	96·1
0·05 0·3	187·1 149·2	0·239	98·9	187·8 152·6	0·221	90·4
0·05 0·5	187·1 136·5	0·245	100·9	187·8 141·7	0.227	90·5
0·05 1·0	187·1 121·4	(0·253	103·8)	187·8 130·6	0·225	90·1
0·1 0·2	174·9 158·4	0·258	104·8	176·2 160·8	0·245	96·5
0·1 0·3	174·9 149·2	0·234	98·0	176·2 152·6	0·202	84·5
0·1 0·5	174·9 136·5	0·244	99·4	176·2 141·7	0·223	90·6
0·1 1·0	174·9 121·4	(0·255	103·3)	176·2 130·6	0·221	89·9
0·2 0·3	158·4 149·2	0·202	91·9	160·8 152·6	0·182	82·9
0·2 0·5	158·4 136·5	0·234	99·4	160·8 141·7	0·224	88·5
0·2 1·0	158·4 121·4	(0·253	103·8)	160·8 130·6	0·202	89·4
0·3 0·5	149·2 136·5	(0·265	103·6)	152·6 141·7	0·235	92·1
0·3 1·0	149·2 121·4	(0·275	105·5)	152·6 130·6	0·216	98·8
0·5 1·0	136·5 121·4	(0·287	106·6)	141·7 130·6	0·216	89·5

[1]) Journ. Amer. Chem. Soc. **38**, 833 (1916).

auf genannte Arbeit aufmerksam machte, berechnete daraus die Formel

$$\eta_n = \eta_0 (1 + 0{\cdot}076\, n).$$

Macht man die Annahme, dass die Leitfähigkeit der Viskosität umgekehrt proportional ist, so kommt man zu den unter II stehenden Λ_r. Diese Korrektur lässt sich übrigens nur bis zum Wassergehalt $n = 1{\cdot}0$ anwenden, bei höheren Wassergehalten ergibt sich ein zu grosser Einfluss der Viskosität.

Die unter I stehenden Werte zeigen, dass die gute Übereinstimmung aufhört, sobald man sich Werten für n nähert, die 0·5 übersteigen. Lässt man alle grösseren Wassergehalte weg, so ergibt sich

$$r = 0{\cdot}240, \quad u - u' = 99{\cdot}9.$$

Die korrigierten Werte unter II korr. gestatten, die Berechnung von r und $u - u'$ bis $n = 1{\cdot}0$ fortzusetzen. Man erhält so im Mittel

$$r = 0{\cdot}223, \quad u - u' = 90{\cdot}3.$$

Auf Rat des Herrn Dr. Schreiner habe ich r und $u - u'$ graphisch aufgesucht, wobei ich von der transformierten Gleichung

$$n = -r + (u - u') \frac{n}{\Lambda_0 - \Lambda_n}$$

Gebrauch machte, indem ich n als Abszisse, $\frac{n}{\Lambda_0 - \Lambda_n}$ als Ordinaten auftrug. Mit den unkorrigierten Werten (bis $n = 0{\cdot}5$) findet man so für $r = 0{\cdot}235$, für $u - u'$ 98·9. Unter Benutzung der korrigierten Werte folgt $r = 0{\cdot}225$, $u - u' = 91{\cdot}4$. Wie man sieht, fallen die r-Werte ziemlich zusammen. Rechnet man mit der Formel

$$\Lambda_n = 204{\cdot}2 - \frac{98{\cdot}9\, n}{0{\cdot}235 + n},$$

so ist die Übereinstimmung zwischen den berechneten und gefundenen Λ_n folgende:

Tabelle 3.

$n =$	0·011	0·026	0·05	0·1	0·2	0·3	0·5	1·0	2·0	3·0
Λ_n ber.	199·8	194·4	186·9	174·7	158·7	148·8	136·9	124·1	115·8	112·5
Λ_n gef.	199·8	193·7	187·1	174·9	158·4	149·2	136·5	121·4	113·4	108·4

Bis zu der Wasserkonzentration $n = 0{\cdot}5$ stimmen demnach die berechneten Werte gut mit den gefundenen, höher hinauf fallen sie zu gross aus.

In einer früheren Arbeit[1]) wurde der reaktionskinetische Verlauf der Esterbildung in Methylalkohol durch die Gleichung ausgedrückt:

$$kt = (n + a + r) \ln \frac{a}{a - x} - x.$$

r ist, wie aus der Ableitung dieser Gleichung hervorgeht, auch hier die Gleichgewichtskonstante für das System H-Ion-Methylalkohol-Wasser, und zwar auf empirischem Wege gefunden. Die obige Gleichung ist nämlich unter der Voraussetzung abgeleitet, dass das Komplexion $(CH_4O, H)^{\cdot}$ der mit der zu veresternden Säure reagierende Stoff ist, und dass dessen Konzentration durch das unter der Reaktion entstehende Wasser, bzw. durch das schon von vornherein anwesende herabgesetzt wird, wie in der zitierten Abhandlung auseinandergesetzt ist. Es wurde der Wert für r ausgesucht, der für den Verlauf der Veresterung verschiedener Säuren die obige Gleichung befriedigte. Aus den Versuchen mit Phenylessigsäure, Essigsäure, Propionsäure, n-Buttersäure, i-Buttersäure, i-Valeriansäure, Heptylsäure, Laurinsäure und Benzoesäure ergab sich $r = 0{\cdot}21$ als ein Wert, der bei kleineren Wassergehalten die Geschwindigkeitsgleichung durchaus befriedigte. Auch für Wassergehalte für $n = 1{\cdot}0$ und $2{\cdot}0$ gab diese Zahl bei allen soweit untersuchten Säuren gute Übereinstimmung mit Ausnahme der Benzoesäure. Nun ist es auffallend, wie nahe die reaktionskinetisch gefundene Konstante $r = 0{\cdot}21$ mit der aus den Leitfähigkeiten bei unendlich grosser Verdünnung berechneten $r = 0{\cdot}235$ zusammenfällt, was für die Richtigkeit meiner Auffassung der Esterbildung und der verzögernden Wirkung des Wassers auf diesen Prozess spricht.

Hier zeigt sich ein auffallender Unterschied zwischen Methyl- und Äthylalkohol. Für diesen wurde r aus den Leitfähigkeitsmessungen zu $0{\cdot}058$ gefunden. Reaktionskinetisch ergab sich r für kleine Wassermengen und für Salzsäurekonzentrationen zwischen $0{\cdot}2$ und $0{\cdot}05$ zu $0{\cdot}15$. Für kleinere HCl-Konzentrationen musste r kleiner gewählt werden[2]), ebenso kam man bei grösseren Wasserzusätzen mit $r = 0{\cdot}15$ nicht aus. Bei Methylalkohol hingegen kann $r = 0{\cdot}21$ wie schon oben erwähnt, selbst bei grossen Wasserzusätzen verwendet werden, und neue Versuche über die Veresterung der Phenylessigsäure haben ergeben, dass diese Konstante völlig die reaktionskinetische Gleichung befriedigt, selbst wenn der Katalysator (es wurden sowohl HCl, wie HBr benutzt) bis zu einer so kleinen Konzentration wie $0{\cdot}002$ norm. herabgesetzt ist.

[1]) H. Goldschmidt und A. Thuesen, loc. cit.

[2]) H. Goldschmidt, Zeitschr. f. physik. Chemie **94**, 233 (1920).

Die Voraussetzungen, auf die ich meine Theorie des Wassereinflusses auf die Veresterungsgeschwindigkeit basiert habe, scheinen demnach für Methylalkohol mehr zuzutreffen als für Athylalkohol. Gleichzeitig lässt sich besonders aus dem nahen Zusammenfallen der aus den Leitfähigkeitsbestimmungen und den Veresterungsversuchen abgeleiteten Konstante r schliessen, dass Chlorwasserstoff in Methylalkohollösung sehr weitgehend dissoziiert sein muss.

Untersuchungen über die Leitfähigkeit schwacher Säuren in Methylalkohol mit variierendem Wassergehalt sind bereits abgeschlossen, ebenso solche über Alkoholyse in Methylalkohol. Eine Arbeit über das Verhalten von Bromiden in Methyl- und Äthylalkohol im Vergleich mit den Chloriden ist im-Gange.

Zusammenfassung.

1. Die Leitfähigkeit von Chlorwasserstoff in absolutem Methylalkohol bei unendlich grosser Verdünnung beträgt bei 25° 204·2.

2. Die Leitfähigkeit bei unendlich grosser Verdünnung Λ_n nimmt mit steigendem Wassergehalt ab. Die Änderung derselben lässt sich bis 0·5 norm. Wasser durch die Formel ausdrücken:

$$\Lambda_n = 204{\cdot}2 - \frac{98{\cdot}9\, n}{0{\cdot}235 + n}.$$

3. 0·235 ist als die Gleichgewichtskonstante r im System Wasserstoffion-Methylalkohol-Wasser zu betrachten. Dieser Wert stimmt gut mit dem reaktionskinetisch aus Veresterungsversuchen berechneten $r = 0{\cdot}21$.

Ich spreche der Leitung von „Universitetets Jubilaeumsfond“, die mir die Mittel zur Anschaffung des Leitfähigkeitsapparates bewilligte, sowie der Leitung von „Statens videnskabelige Forskningsfond“, die mir die Gagierung eines Mitarbeiters ermöglichte, meinen Dank aus.

Kristiania, chemisches Laboratorium der Universität.
November 1923.

Über Adsorption.

Von

Gerhard C. Schmidt und F. Durau.

(Sechste Abhandlung.)

(Eingegangen am 22. 11. 23.)

1. Einleitung.

Die Frage, ob bei der Adsorption sich auf das Adsorbens eine monomolekulare Schicht oder eine Reihe von Schichten niederschlägt, ist noch eine offene. Langmuir[1]), Paneth und Vorwerk[2]) finden das erstere, Euler[3]) kommt dagegen zu dem Schluss, dass sich mehrere Schichten ausbilden. Die Lösung dieser Frage ist wichtig, da sie uns einen tiefen Einblick in das Wesen der Adsorption gestattet und uns ermöglichen würde, die Hypothese von Regener zu prüfen, ob die bekannten Unterschreitungen der Werte des Elektrons auf adsorbierte Gase zurückgeführt werden können. In der vorliegenden Abhandlung haben wir uns zunächst darauf beschränkt, die Methode zur Bestimmung der Oberfläche des Adsorbens auszuarbeiten und die Anzahl Schichten, welche bei der Adsorption von Anilinfarbstoffen sich ausbilden, zu bestimmen.

2. Die Methode.

Als Adsorbens benutzten wir Glaspulver; um dessen Oberfläche zu messen, wandten wir die Methode von v. Wartenberg und Wolff[4]) an, die im folgenden besteht. Es wird die Gewichtsabnahme von Glasplatten, deren Dimensionen geometrisch ausgemessen werden, in

---

[1]) Journ. Amer. Chem. Soc. **38**, 2221 (1916); **40**, 1361 (1918).

[2]) Zeitschr. f. physik. Chemie **101**, 445 (1922).

[3]) Zeitschr. f. Elektrochemie **22**, 2 (1922).

[4]) Zeitschr. f. angew. Chemie **35**, 138 (1922).

einer Lösung von $Na_2CO_3 + NaOH$ bestimmt; darauf wird das Glas pulverisiert und unter genau den gleichen Versuchsbedingungen wieder der Gewichtsverlust ermittelt. Gilt die Gleichung

$$\frac{a}{O} = \frac{b}{x}, \qquad (1)$$

wo a den Gewichtsverlust der Platten und O deren Oberfläche, b den Gewichtsverlust des Pulvers und x dessen Oberfläche bedeuten, so ergibt sich die Unbekannte x aus den drei übrigen Grössen.

Zu Anfang der Arbeit stiessen wir bei den verschiedenen Gläsern, die wir anwandten, auf Schwierigkeiten. Sie zeigten sich ungeeignet, weil bei mehreren hintereinander angestellten Versuchen stets verschiedene z. B. wachsende Mengen gelöst wurden oder weil die gelösten Mengen nicht proportional der Zeit waren usw. Von diesen langwierigen und entmutigenden Versuchen, deren Beschreibung und Diskussion wir übergehen, sollen nur zwei Versuchsreihen von einem vollständig untersuchten Fensterglas kurz besprochen werden. Bei Prüfung auf Konstanz der Löslichkeit wurden als gelöste Glasmengen gefunden: 43·1, 39·7, 45·5, 45·1, 44·8. Nehmen wir an, dass diese erheblichen Differenzen von Versuchsfehlern herrühren, so scheint, da in gleichen Zeiten gleiche Mengen gelöst werden, das Glas geeignet zu sein. Trotzdem musste es verworfen werden, da die gelösten Glasmengen nicht proportional mit der Zeit wuchsen; es wurde gefunden: bei einer Dauer von $^1/_4$ Std. 7·5, $^1/_2$ Std. 13·8, 1 Std. 22·6, 2 Std. 43·3, 3 Std. 61·7 und 4 Std. 71·0 mg. Schliesslich fanden wir glücklicherweise ein Fensterglas, das sich beinahe ideal erwies, und von dem wir uns eine grosse Scheibe sichern konnten. Mit diesem sind die folgenden Versuche durchgeführt. Während bei den ersten Gläsern schon nach ein paar Versuchen die Platten mehr oder minder matt wurden, blieben die Platten dieses Fensterglases vollständig klar.

Die Versuchsapparatur war bis auf einige Änderungen, die sich im Laufe der Arbeit ergaben, dieselbe wie bei Wolff. Glasplatten und Glaspulver wurden in einem Silberbecher, der einen Grundradius von 3 cm und eine Höhe von 10 cm hatte, gelöst. Auf den Boden desselben passte eine dick versilberte Messingscheibe, auf deren Oberseite vier Paar von spitz auslaufenden federartigen Haltern befestigt waren, um die Glasplatten zu stützen. Auf jeder Seite dieser Federpaare war auf dem Boden der versilberten Messingplatte ein flach aufliegendes kleines Prisma mit der scharfen Kante nach oben angebracht. Durch diese Vorrichtung wurde bewirkt, dass die Glasplatten

an den Seiten nur in zwei Punkten und auf der aufstehenden Fläche in zwei kurzen Linien berührt wurden, so dass die ganze Fläche der Glasplatten dem Lösungsmittel ausgesetzt war. Das Lösungsmittel wurde durch versilberte Rührer durchgemischt. Angeführt möge hier werden, dass im Gegensatz zu der Auffassung von Wolff die Form und Dimensionen des Silberbechers und des Rührers auf die Menge des gelösten Glases keinen Einfluss haben. Auf der Achse des Rührers sass eine Kreisscheibe, um das infolge der Zentrifugalkraft auftretende Nachaussenschleudern des Lösungsmittels zu verhindern. Um das verdampfende Wasser des Lösungsmittels zu ersetzen, liess man Wasser aus einem Tropftrichter, nachdem es erst in einem Glasrohr durch die Dämpfe des Wasserbades vorgewärmt war, auf die Kreisscheibe langsam tropfen, wo es durch die Zentrifugalkraft gegen die Wand geschleudert wurde und dort etwa gebildete Krusten von $NaOH + Na_2CO_3$ abspülte. Der Rührer wurde in einer Drehscheibe befestigt, die durch einen Elektromotor getrieben wurde. Die Umdrehungsgeschwindigkeit wurde mit einem Tourenzähler gemessen.

Der Silberbecher befand sich in einem im Wasserbade angebrachten Gestell, so dass er immer an ein und derselben Stelle seinen Platz hatte. Ebenso wurde der Bunsenbrenner fest mit dem Wasserbade verbunden, damit stets dieselbe Stelle des Wasserbades erhitzt wurde. In bekannter Weise wurde für Konstanz der Temperatur gesorgt. Das Thermometer, welches im Wasserbade angebracht war, zeigte höchstens Schwankungen von $\pm\, ^1/_4{}^{\circ}$. Noch kleiner sind natürlich die Schwankungen im Silberbecher, dessen Temperatur ein wenig tiefer war als die des Wasserbades.

Als Lösungsmittel für das Glas kam zur Verwendung eine Lösung, die in bezug auf $NaOH$ $^1/_2$ normal und in bezug auf Na_2CO_3 normal war, nachdem Vorversuche gezeigt hatten, dass diese Konzentrationen geeignet waren. Die gelöste Menge bei dieser Mischung war bedeutend geringer als die Summe, wenn die beiden Lösungen nacheinander auf das Glas wirkten.

Die Platten, welche eine gut messbare Form hatten und aus verschiedenen Stellen der Hauptscheibe herausgeschnitten waren, wurden zuerst mit der Lösung bei der für die späteren Versuche in Betracht kommenden Temperatur vorbehandelt, um die Verwitterungsprodukte auf der Oberfläche zu beseitigen. Nach dem Trocknen wurden sie einzeln und zusammen gewogen. Darauf wurden vier Platten in die Halter hineingesteckt und im Silberbecher trocken auf die Versuchstemperatur gebracht. Gleichzeitig wurde das Lösungsmittel auf

die betreffende Temperatur vorgewärmt und dann in das Silbergefäss hineingeschüttet, worauf sofort der Elektromotor in Tätigkeit gesetzt wurde. Die Dauer des Versuches, die je nach der zu lösenden Frage verschieden war, wurde vom Hineingiessen der Lösung bis zum Abschütten gerechnet. Nach Beendigung des Versuches wurde das Lösungsmittel abgegossen, die Platten mit auf die Versuchstemperatur erwärmtem Wasser gespült, um das Lösungsmittel zu entfernen und so das Glas vor weiterem Angriff zu schützen. Nachdem die Platten langsam erkaltet waren, wurden sie nochmals gespült und getrocknet, wobei sie nur abgetupft wurden, um Verluste durch Reiben zu vermeiden. Schliesslich wurden sie im Exsikkator weiter getrocknet, worauf durch Wägen die gelöste Glasmenge festgestellt wurde.

3. Prüfen des Glases auf Brauchbarkeit.

Die beschriebene Methode kann nur dann zum Ziel führen, wenn das betreffende Glas die Eigenschaft hat, dass bei mehreren hintereinander angestellten Versuchen sich stets dieselbe Glasmenge löst, gleichgültig aus welcher Stelle der Scheibe die Platte genommen war.

Um dies zu prüfen, wurden aus der grossen Scheibe vier rechteckige Platten von der Grösse 4×5 cm herausgeschnitten, deren Gesamtoberfläche zu Anfang der Versuche 177·69 qcm, nach der Hälfte der Versuche 177·19 qcm und am Schluss 176·47 qcm betrug. Den Berechnungen wurde ein Mittelwert von 177·12 qcm zugrunde gelegt. *Zuerst* wurde untersucht, ob *die Platten sich alle gleich lösten*. Mit den vier Platten wurden sieben Versuche bei 95° und sieben Versuche bei 90° durchgeführt. Wie konstant die gelösten Mengen waren, geht aus folgenden Zahlen hervor, die wir für die gelöste Menge aller vier Platten zusammen bei den einzelnen Versuchen bei 90° erhielten: 15·5, 16·5, 15·4, 15·4, 16·1, 16·0, 15·2 mg. Auch die einzelnen Platten zeigten untereinander ähnlich gut übereinstimmende Werte.

Die *zweite* Frage, welche es zu beantworten galt, war, *welchen Einfluss hat die Konzentration auf die gelöste Menge*. Bezeichnen wir das Lösungsmittel, das in bezug auf $NaOH$ $^1/_1$ und auf Na_2CO_3 $^2/_1$ normal war, mit 1, so ergaben sich für die gelöste Menge in mg für die vier Platten zusammen bei 95° folgende Zahlen: aq. dest. 0·4, $^1/_{10}$ 19·4, $^1/_3$ 21·7, $^1/_2$ 21·8, $^1/_1$ 21·6. Man erkennt also, dass *von einer gewissen Konzentration an die Konzentration ohne Einfluss ist*. Die Kurve erinnert auffallend an die bekannte Adsorptionsisotherme, mit wachsender Konzentration starkes Steigen, darauf Sättigung.

Drittens legten wir uns die Frage vor, ist die gelöste Menge direkt proportional der Zeit? Dies war tatsächlich der Fall, so ergab sich bei 90° für die gelöste Menge in mg für die vier Platten nach $^1/_4$ Std. 4·5, $^1/_2$ Std. 8·2 und 8·5, $^3/_4$ Std. 12·9, 1 Std. 15·7, 2 Std. 31·9.

Viertens galt es den Einfluss der Temperatur zu untersuchen. Es wurden erhalten als Gewichtsverlust in mg bei 17° 0·3, 70° 4·2, 75° 6·8, 80° 9·1; 85° 12·0 und 12·2, 90° 15·7, 95° 21·8. Bei niederen Temperaturen (bis etwa 60°) ist der Einfluss der Temperatur klein, um darauf enorm zu wachsen. Man erkennt hieraus, wie sorgfältig man auf konstante Temperatur achten muss.

Fünftens wurde der Einfluss der Rührgeschwindigkeit untersucht. Ein Einfluss war nicht festzustellen. Bei der Tourenzahl 0, als also der Motor gar nicht lief, wurden bei 95° gelöst 21·3 mg, bei der Tourenzahl 100 ebenfalls 21·3, bei 300 21·8 und bei 450 19·9.

Die sechste und letzte Frage, welche wir zu entscheiden suchten, war die folgende. Um das Glas zu trocknen, wurde das Pulver auf 165° erhitzt, während die Platten bei Zimmertemperatur im Exsikkator getrocknet wurden. Es erhebt sich die Frage: Hat das vorherige Erhitzen des Glases einen Einfluss auf seine Löslichkeit? Wie die Versuche zeigten, war dies nicht der Fall.

Aus der Tatsache, dass alle Platten sich gleich verhalten und sich proportional der Zeit lösen, geht hervor, dass das benutzte Glas brauchbar ist. Um diesen Schluss absolut bindend zu machen, wurden nochmals vier Platten mit einer Gesamtoberfläche von 144·53 qcm herausgeschnitten und in ähnlicher Weise wie oben untersucht. Die erhaltenen Zahlen stimmten gut mit den früheren überein, so dass wir jetzt keine Bedenken gegen dies Glas hatten.

Am Schluss dieses Abschnittes müssen wir noch auf den festen Rückstand eingehen, der sich stets, wenn auch in geringer Menge, im Lösungsmittel nach Behandlung der Glasplatten befand. Bei den Glasplatten kommt er nicht in Betracht, da hier die gelöste Menge aus der Differenz der Gewichte, Glasplatten vor und nach der Behandlung festgestellt wurde. Anders liegen die Verhältnisse bei den späteren Versuchen mit dem Glaspulver. Der feste Rückstand blieb beim Filtrieren mit dem Glaspulver zurück und wurde mit demselben gewogen, wodurch das Gewicht zu gross und die gelöste Menge zu klein ausfiel. Die zahlreichen hierhingehörigen Versuche übergehen wir; es zeigte sich, dass der bei weitem grösste Teil des Rückstandes sich leicht in *HCl* löste, also aus dem Glaspulver durch Spülen mit *HCl* entfernt werden konnte. Für den sich nicht lösenden, sehr kleinen Anteil

wurde ein Mittelwert gebildet und bei den späteren Berechnungen der gelösten Mengen als Korrektur berücksichtigt.

4. Herstellen des Glaspulvers.

Für die Herstellung der Pulver ergab sich im Laufe der Versuche folgender Weg. Das Glas wurde in einem grossen Stahlmörser zerkleinert, die Stahlsplitter durch einen Magneten entfernt und das zerkleinerte Glas durch das Sieb mit der grössten Maschenzahl von den kleineren Glasteilchen befreit. Als Siebe standen elf mit der Maschenzahl 185, 310, 352, 441, 529, 900, 1089, 1444, 1936, 3600, 4900 pro qcm zur Verfügung. Am zweckmässigsten wird zuerst das Glaspulver mit der grössten Korngrösse hergestellt, weil dann der übrigbleibende Rest von kleinerer Korngrösse zu dem nächsten Pulver geschüttet werden kann. Nach dem Aussieben der betreffenden Pulversorte wurde das Glaspulver in aq. dest. geschlemmt, was sehr langwierig ist und nicht sorgfältig genug ausgeführt werden kann. Gewöhnlich wurde nun ein kleiner Teil dieses Glaspulvers bei 165° getrocknet und durch die beiden Siebe, durch die es definiert ist, durchgesiebt; dieses so behandelte Pulver ist in den folgenden Ausführungen mit „nur geschlemmt“ bezeichnet. Der übrige Teil wurde in dem Silberbecher in der gleichen Weise bei 90° vorbehandelt, wie das bei den Glasplatten ausführlich beschrieben ist. Hierdurch sollte folgendes erreicht werden:

1. Das Glaspulver sollte von dem feinsten Glaspulver befreit werden, da Spuren noch immer zurückgeblieben sein konnten.

2. Die Spitzen und Kanten sollten beseitigt werden, da wir am Anfang der Meinung waren, dass diese sich leichter lösten als die übrigen Teile. Diese Ansicht ist, wie sich ergab, nicht richtig.

3. Es sollte die Oberfläche des Pulvers dieselbe Beschaffenheit zu Anfang des Versuches haben, wie die Glasplatten, die auch bei 90° vorbehandelt waren.

Nach dieser Vorbehandlung wurde das Lösungsmittel schnell abgegossen und das Pulver mit aq. dest. geschlemmt, um den vielleicht vorhandenen und losgelösten Glasstaub und die ausgefallenen Bestandteile des Glases zu entfernen. Dann wurde warme Salzsäure hinzugesetzt, um die noch nicht entfernten festen Bestandteile in Lösung zu bringen, worauf wieder mit aq. dest. geschlemmt wurde, bis keine Salzsäure vorhanden war. Das Pulver wurde dann bei 165° getrocknet, durchgesiebt und der durchgefallene Teil zum nächsten Pulver geschüttet. Schon hier mag bemerkt werden, dass ein Pulver durch Siebe nicht exakt definiert werden kann. Man kann sehr lange sieben,

immer noch fällt Pulver hindurch, während andererseits schon einmal ausgesiebtes Pulver sich nicht vollständig durch dasselbe Sieb treiben lässt, da einzelne Körner nur in einer bestimmten Lage durch die Maschen hindurchgehen. Dieser Umstand spricht dagegen, dass zwei Pulver aus verschiedenem Glas, die durch dieselben Siebe definiert sind, dieselbe Oberfläche haben. Die Oberfläche der Glaspulver muss sofort nach der Herstellung festgestellt werden, weil die Luft das Glas angreift, was Bunsen[1]) zuerst festgestellt hat und worauf im Gang der Arbeit noch zurückgekommen werden wird.

5. Gang des Versuches beim Glaspulver.

Für einen Versuch wurden etwa 5 g Glaspulver in einem Wägegläschen abgewogen; dasselbe wurde im Trockenschrank auf 165° erhitzt, im Exsikkator beim verschlossenen Wägegläschen abgekühlt und gewogen. Wurde nun das Glaspulver der Luft ausgesetzt, so nahm es, indem die durch das Erhitzen vertriebenen Gase wieder adsorbiert wurden, das Gewicht vor dem Erhitzen bis auf eine geringe Differenz, die nur selten 0·5 mg betrug, wieder an. Es wurde in den Silberbecher hineingeschüttet und das Wägegläschen wieder gewogen, so dass sich die für den Versuch angewandte Pulvermenge als Differenz der beiden Wägungen ergab. Mit dem Glaspulver wurde nun genau so wie oben bei den Glasplatten beschrieben, verfahren. Nach dem Versuch wurde das Lösungsmittel in ein Becherglas abgegossen, und das im Silberbecher zurückgebliebene Glaspulver mit kaltem Wasser gespült, um es den weiteren Einflüssen des Lösungsmittels zu entziehen. Darauf wurde das Lösungsmittel durch einen Goochtiegel filtriert, der schon vorher für den Versuch fertig gemacht war: der verwandte Asbest war mehrere Male mit Salzsäure und nach dem Auswaschen mit dem Lösungsmittel ausgekocht und dann gut ausgespült worden. Nachdem die Asbestfasern durch längeres Filtrieren mit aq. dest. sich im Goochtiegel gut gelagert hatten, wurde der Tiegel in einem Wägegläschen auf 165° erhitzt, bei verschlossenem Wägegläschen im Exsikkator abgekühlt und sofort nach dem Erkalten gewogen. Darauf wurde er der Luft ausgesetzt und wieder nach der Adsorption das Gewicht bestimmt. Nachdem das Pulver in den Tiegel gebracht, wurde es mit Salzsäure behandelt und nach dem Trocknen bei 165° ebenfalls ohne und mit Adsorption gewogen.

Wie aus dieser Beschreibung hervorgeht, wird durch ein derartiges Verfahren die Dauer eines Versuches beträchtlich verlängert. Deshalb

[1]) Ann. d. Physik u. Chemie **24**, 321 (1885).

wurde durch eine systematische Untersuchung festgestellt, ob die Genauigkeit grösser ist, wenn man das Pulver sofort nach dem Erkalten wägt (also ohne Adsorption) oder nachdem man das Pulver der Luft ausgesetzt hat (also mit Adsorption). Bei vollkommen dichten Wägegläschen ist offensichtlich die erste Methode einwandfreier; leider waren dieselben auch durch sorgfältiges Nachschleifen nicht herzustellen. Man sieht leicht ein, dass während des Abkühlens und Wägens je nach der längeren oder kürzeren hierzu erforderlichen Zeit wechselnde Mengen Luft hineindringen und infolge der wechselnden Adsorption bei den einzelnen Versuchen die Gewichte verschieden ausfallen können. Andererseits werden beim Stehen des Pulvers an der Luft, wenn der Feuchtigkeitsgehalt im Laufe eines Versuches sich ändert, ebenfalls verschiedene Mengen adsorbiert. Für die Verwendung von Wägegläschen spricht vor allem der Umstand, dass vor dem Versuch die ganze Oberfläche des Glaspulvers infolge seiner lockeren Lagerung im Wägegläschen und ebenso eine grössere Oberfläche der Asbestschichten im Goochtiegel der Adsorption zur Verfügung steht, während nach dem Versuch die Adsorption infolge des Zusammenbackens des Glaspulvers durch das Erhitzen des feuchten Pulvers und infolge der Bedeckung der Asbestschicht durch das Glaspulver an einer kleineren Oberfläche stattfindet, was auch durch Versuche bestätigt wurde. Ob die Werte für die gelösten Glasmengen mit oder ohne Berücksichtigung der Adsorption genauer sind, lässt sich von vornherein nicht sagen. Hierüber sollten Versuche die Entscheidung bringen. Es genügt, wenn wir hier das Ergebnis derselben mitteilen: Jeder der beiden Wege, also sowohl mit wie ohne Berücksichtigung der Adsorption hat seine Vor- und Nachteile. Im Interesse der Genauigkeit wurden daher die gelösten Glasmengen sowohl mit wie auch ohne Berücksichtigung der Adsorption bestimmt; die Werte unterscheiden sich nicht sehr. Die Genauigkeit der Methode liess sich mit Benutzung von ziemlich dichten Wägegläschen dadurch erheblich steigern, dass bei Ausführung des Versuches mehrere Male hintereinander erhitzt, im Exsikkator gekühlt und gewogen (also ohne Adsorption) und dann aus den Wägungen der Mittelwert gebildet wurde. Dieser Weg wurde bei besonders wichtigen Versuchen eingeschlagen.

6. Vorversuche mit Glaspulvern.

Die erste Frage, welche es zu beantworten galt, war: Lässt sich das in den Silberbecher hineingebrachte Pulver vollständig wiedergewinnen? Versuche mit verschieden feinen Pulvern zeigten,

dass dies der Fall war; bei einer eingewogenen Pulvermenge von etwa je 5 g wurden als Verlust festgestellt: 2·5, 0·1, 2·2, 0·5, 0·4, 0·0 mg. Von diesen Versuchen, bei denen statt des Lösungsmittels Wasser verwandt wurde, wurden die ersten Versuche zu Anfang und die beiden letzten am Schlusse der Arbeit angestellt.

Wie zweitens die Konstanz der Löslichkeit und drittens luss der Rührgeschwindigkeit geprüft wurde, soll in den folgenden Ausführungen wiedergegeben werden. Zu diesen Vorversuchen wurde ein Pulver gebraucht, das durch die Maschenzahlen 352 und 900 definiert war. Bei 90° und einer Tourenzahl 100 in der Minute wurden bei der Prüfung auf Konstanz der Löslichkeit bei dem „nur geschlemmten Pulver" (siehe S. 133) für 1 g als Verluste 8·19, 9·11 und 8·90 mg erhalten. Da sich die Grösse der Oberfläche eines Kornes infolge des Lösungsvorgangs nur wenig ändert — die Dicke der gelösten Glasschicht ergibt sich zu $3{\cdot}59 \cdot 10^{-5}$ cm, wenn sich bei Glasplatten mit einer Oberfläche von 177·12 qcm 15·8 mg lösen — so müsste dieselbe Glasmenge in Lösung gehen, falls man das schon gebrauchte Pulver der drei zuletzt erwähnten Versuche schlemmen, trocknen und aussieben würde, um dann mit diesem so gewonnenen Pulver einen neuen Lösungsversuch anzustellen. Der Versuch ergab aber 6·96 mg. Wir schlossen hieraus, dass die Löslichkeit an den Spitzen und Kanten grösser ist als an den glatten Flächen und dadurch vermindert wird, dass die Spitzen und Kanten durch den Lösungsvorgang abgestumpft werden. Doch konnte die grössere Löslichkeit der ersteren Versuche zum Teil auch durch den feinsten Glasstaub verursacht sein, der erst durch den Lösungsvorgang entfernt wurde.

Um nun den Einfluss dieser Faktoren zu beseitigen, wurde ein Teil des nur geschlemmten Pulvers vorbehandelt (siehe Abschnitt 4). Bei diesem „behandelten" Pulver wurden für 1 g als Verluste 7·18, 6·14 und 5·45 mg gefunden, die erhebliche Schwankungen aufweisen und die Konstanz der Löslichkeit nicht beweisen können. Da diese Versuche bei der geringen Tourenzahl 100 ausgeführt wurden, wurde jetzt zuerst der Einfluss der Rührgeschwindigkeit untersucht: Bei der Tourenzahl 0 war der Verlust 4·98 mg; als mit der Hand gerührt wurde, betrug der Verlust 6·89; bei der Tourenzahl 100 6·85; bei 200 war er 7·05; bei 300 5·96 und bei 400 in zwei Versuchen 7·32 und 5·97.

Nach diesen mehr orientierenden Versuchen wurde sämtliches Pulver 352—900 noch einmal vorbehandelt und der Einfluss der Rühr-

geschwindigkeit noch einmal bestimmt. Bei der Tourenzahl 0 betrug der Verlust 4·11 mg; als mit der Hand gerührt wurde, 6·46; bei der Tourenzahl 100 6·67; bei 300 6·62; bei 400 6·50 und bei 500 6·0. Man erkennt aus diesen beiden letzten Versuchsreihen, ebenso wie bei den Platten, dass die Rührgeschwindigkeit ohne Einfluss ist. Dass das Pulver, als überhaupt nicht gerührt wurde, weniger angegriffen wurde, als beim Rühren, erklärt sich leicht daraus, dass das Pulver auf dem Boden des Silberbechers und übereinander lag und infolgedessen grosse Teile desselben mit dem Lösungsmittel nicht recht in Berührung kamen.

Zu einem anderen Resultat ist Wolff gekommen; er findet einen Einfluss der Rührgeschwindigkeit und ferner der Dimensionen von Rührer und Silberschale. Er führt die von ihm gefundenen Erscheinungen zurück auf die bekannte Theorie der Lösungsgeschwindigkeit von Nernst-Noyes nach der

$$\frac{dx}{dt} = KO(a-x) = OD\frac{(a-x)}{\delta},$$

wo bedeuten O die Oberfläche, $(a-x)$ die Konzentration, D den Diffusionskoeffizienten und δ die Dicke der adhärierenden Schicht, welche die gelösten Bestandteile zu durchwandern haben. Durch stärkeres Rühren kann diese und damit auch der Diffusionsweg herabgesetzt werden. Auf das von uns untersuchte Glas lässt sich diese Theorie nicht anwenden. Es geht das auch weiter daraus hervor, dass die Menge, welche in Lösung geht, unabhängig von der Konzentration ist (innerhalb bestimmter Grenzen).

Die Konstanz der Löslichkeit geht aus folgenden Zahlen hervor: Bei 1 g Glaspulver lösten sich unter denselben Versuchsbedingungen in mg 6·62, 6·63, 6·46, 6·90 und 6·73. Bei dem dritten Versuch wurde ein Pulver verwandt, mit dem vorher die ersten beiden Versuche durchgeführt waren; es war somit „zum zweiten Mal vorbehandelt“. Dieser Versuch sollte dazu dienen, um zu sehen, ob die Spitzen und Kanten und der Glasstaub durch die erste Vorbehandlung genügend beseitigt waren. Man wird die Übereinstimmung der obigen Zahlen in Anbetracht der vielen Manipulationen, die mit dem Pulver vorgenommen werden müssen, als recht befriedigend ansehen. Auch in dieser Hinsicht verhält sich das Pulver wie die Platten.

Viertens untersuchten wir, ob die gelöste Menge proportional der Zeit ist. Dies war in der Tat der Fall, ein Ergebnis, das sich mit dem mit den Platten erhaltenen deckt.

Fünftens wurde der Einfluss der Temperatur untersucht; derselbe war identisch mit dem bei Platten gefundenen, bei 17° 0·1 mg Verlust pro Gramm Pulver, bei 85° 4·81, bei 90° 6·87.

Es galt sechstens noch den Einfluss der Konzentration festzustellen. Auch hier wurden dieselben Verhältnisse wie bei den Platten gefunden. Beim Behandeln mit aqua dest. war der Verlust von 1 g Pulver 0·18 mg; bei der Konzentration $^1/_3$ 6·73, bei $^1/_2$ 6·67. Man erhält also auch hier ein steiles Ansteigen der Kurve und darauf Sättigung.

Bei den Glasplatten haben wir darauf hingewiesen, dass sich stets feste Rückstände bilden. Dies war natürlich auch bei den Pulvern der Fall. Um die in HCl löslichen Bestandteile zu bestimmen, wurde die gelöste Menge des Pulvers bestimmt (wie oben beschrieben, mit $NaOH + Na_2CO_3$). Darauf wurde das Glaspulver im Goochtiegel mit HCl behandelt und der weitere Verlust durch Wägen festgestellt. Vergleicht man die in HCl löslichen Bestandteile bei Platten und Pulver miteinander, so entfallen auf 100 mg gelöstes Glas 14 bzw. 17 mg feste Rückstände, die sich in HCl lösen, also wieder übereinstimmende Resultate.

7. Bestimmung der Oberfläche einiger Glaspulver.

Die Tabelle 1 enthält die Versuchsergebnisse. Wir geben diese Tabelle etwas ausführlicher, damit man sich ein Urteil bilden kann, wie genau die Werte untereinander stimmen. Die Zahlen bei den Pulvern bedeuten die Maschenzahl pro qcm, z. B. Pulver 529—900 ist ein Pulver, das durch das Sieb mit der Maschenzahl 529 hindurchging, nicht aber durch das mit der Maschenzahl 900. In betreff des Ausdrucks „nur geschlemmt" siehe S. 133 und in betreff der Korrektur bei der Rubrik Korrig. Verlust auf S. 133.

Die Resultate mit den „behandelten" Pulvern sind durchweg gut reproduzierbar, weisen auf die Zuverlässigkeit der Methode hin und wurden allein zur endgültigen Bestimmung der Oberfläche benutzt.

Wie aus dem letzten Paragraph hervorgeht, waren wir der Meinung, dass sich die Spitzen und Kanten leichter lösen als die glatten Flächen, und überzeugten uns deshalb, ob die Spitzen und Kanten genügend abgestumpft waren. Die Notwendigkeit dieser Vorbehandlung schien sich auch bei den gröberen Pulvern der Tabelle 1 zu bestätigen, wie es der Vergleich der gelösten Glasmengen bei den „nur geschlemmten" und den „behandelten" Pulvern zeigt. Wäre dies jedoch wirklich der Fall, so hätte diese Differenz mit der Feinheit der

Tabelle 1.

	Glasmenge in g	Verlust in mg	Verlust von 1 g in mg	Korrig. Verlust	Oberfläche von 1 g in qcm	Oberfläche von 1 ccm
Pulver 181—310						
1. Nur geschlemmt . . .	5·2534	27·1	5·16	5·32		
2. Behandelt	5·2199	24·8	4·75	4·89		
3. „	5·2252	24·7	4·72	4·86	103·09	259·18
4. „	5·2528	24·7	4·70	4·84		
5. Zum 2. Male behandelt	5·1281	24·6	4·79	4·93		
6. Behandelt	5·2970	26·1	4·93	5·08		
Pulver 310—441						
7. Nur geschlemmt . . .	5·2046	33·3	6·40	6·59		
8. Behandelt	5·1579	29·9	5·80	5·97		
9. „	4·9832	29·4	5·90	6·08		
10. „	5·1954	31·1	5·99	6·17	129·39	325·3
11. „	5·0839	30·1	5·92	6·10		
12. „	5·2054	31·5	6·05	6·23		
13. „	5·0935	30·0	5·89	6·07		
14. Zum 2. Male behandelt	5·2905	31·3	5·91	6·09		
Pulver 441—529						
15. Nur geschlemmt . . .	2·1937	17·6	8·02	8·26		
16. Behandelt	5·2426	37·2	7·10	7·31	154·42	388·12
17. „	5·2133	36·6	7·02	7·23		
18. Zum 2. Male behandelt	5·2301	38·0	7·26	7·48		
Pulver 529—900						
19. Nur geschlemmt . . .	5·2595	42·4	8·06	8·30		
20. Behandelt	5·1808	38·4	7·41	7·63	161·21	405·28
21. „	5·2335	38·5	7·35	7·57		
22. Zum 2. Male behandelt	5·0830	37·0	7·28	7·50		
Pulver 900—1089						
23. Nur geschlemmt . . .	5·1096	49·9	9·77	10·06		
24. Behandelt	5·1130	46·4	9·08	9·35	198·33	498·61
25. „	4·4567	40·4	9·07	9·34		
26. Zum 2. Male behandelt	5·0542	44·4	8·79	9·05		
27. Behandelt	5·2956	51·1	9·65	9·94		
Pulver 1089—1444						
28. Nur geschlemmt . . .	5·3083	61·2	11·53	11·88		
29. Behandelt	5·0494	54·1	10·71	11·03	235·45	591·93
30. „	5·1770	56·1	10·84	11·17		
31. Zum 2. Male behandelt	5·0633	52·8	10·43	10·74		

Tabelle 1. (Fortsetzung.)

	Glasmenge in g	Verlust in mg	Verlust von 1 g in mg	Korrig. Verlust	Oberfläche von 1 g in qcm	Oberfläche von 1 ccm
Pulver 1444—1936						
32. Nur geschlemmt . . .	5·3614	74·3	13·86	14·28		
33. Behandelt	5·1137	67·6	13·22	13·62		
34. „	5·0489	67·9	13·45	13·85	291·45	732·72
35. Zum 2. Male behandelt	5·0695	59·2	11·95	12·31		
Pulver 1936—3600						
36. Nur geschlemmt . . .	4·7780	80·0	16·74	17·24		
37. Behandelt	5·1751	85·2	16·46	16·95		
38. „	4·9254	84·2	17·10	17·61	366·54	921·48
39. Zum 2. Male behandelt	4·0958	70·9	17·31	17·83		
40. Behandelt	5·3339	98·0	18·38	18·93		
Pulver 3600—4900						
41. Nur geschlemmt . . .	4·4061	89·1	20·22	20·83		
42. Behandelt	4·9722	103·3	20·78	21·40		
43. „	5·1484	103·8	20·16	20·76	445·67	1120·4
44. „	4·9117	99·5	20·26	20·87		
45. Zum 2. Male behandelt	4·3635	87·9	20·15	20·75		

Pulver zunehmen müssen; wie die Tabelle zeigt, ist dies aber nicht der Fall. Wir schliessen hieraus, dass die ganze Oberfläche sich gleichmässig löst. Dass die Spitzen und Kanten sich tatsächlich nicht leichter lösen, geht auch daraus hervor, dass bei den Platten die Ecken und Kanten trotz der vielen Lösungsversuche scharf blieben. Ebenso kann die grössere Löslichkeit bei den gröberen Pulvern nur in einem sehr geringen Masse durch feinsten Glasstaub verursacht sein, weil dieser Einfluss auch bei den feineren Pulvern sich hätte geltend machen müssen, was aber, wie die Tabelle zeigt, tatsächlich nicht der Fall war. Deshalb bleibt nur der Schluss übrig, dass bei dem „nur geschlemmten“ und „behandelten“ Pulver die Oberfläche von 1 g jedesmal eine verschiedene ist und ferner, dass das Aussieben einen entscheidenden Einfluss auf die Grösse der Oberfläche hat. Dieser Schluss wird durch den Vergleich der „behandelten“ und der „zum zweiten Male behandelten“ Pulver erhärtet, durch den eigentlich festgestellt werden sollte, ob die Spitzen und Kanten genügend abgestumpft waren. Während bei der Aufbereitung der Pulver, die vorher zu den Versuchen „behandelt“ ge-

braucht waren, bei den gröberen Sorten und zwar für die Versuche 5 bzw 14, 18 und 22 nur wenig Glaskörner durch das zweite Sieb mit den kleineren Maschenzahlen fielen, war bei den nächsten beiden Pulversorten die Menge bedeutend grösser, bei dem Pulver 1444—1936 fast die Hälfte, so dass sich die geringe Löslichkeit bei den Versuchen 26, 31 und 35 infolge Verkleinerung der Oberfläche durch das Aussieben erklärt. Dies wurde durch die Versuche 39 und 45 bei den beiden feinsten Pulvern bestätigt, wo das Aussieben durch das zweite Sieb unterblieb und auch kein Unterschied feststellbar war; diese Versuche liefern zugleich den Beweis, dass die Oberfläche eines Korns sich durch den Lösungsvorgang nur wenig ändert. Nach diesen Ausführungen brauchen zwei Glaspulver desselben Glases, die durch dieselben Siebe definiert sind, nicht dieselbe Oberfläche zu haben.

Auf S. 134 wurde auf die Änderung der Oberflächenbeschaffenheit durch Lufteinflüsse hingewiesen. Um diesen Einfluss quantitativ zu verfolgen, wurden ein Paar Wochen nach den eigentlichen Versuchen die Versuche 6, 27 und 40 der Tabelle und einige andere, die dasselbe bezweckten, ausgeführt. Auf Grund der gefundenen grösseren Lösungswerte, die nur durch den Angriff der Luft erklärt werden können und eine zu grosse Oberfläche vortäuschen, muss die Forderung aufgestellt werden, dass das Glaspulver mit dem Lösungsmittel vorzubehandeln ist und dass darauf sofort die Oberfläche bestimmt wird.

8. Vergleich der Löslichkeit bei Platten und Pulvern.

Bei der Diskussion der Tabelle 1 wurde erwähnt, dass die Glaskörner an den Spitzen und Kanten, wie auch an den Flächen sich gleichmässig lösen; der Lösungsvorgang ist somit derselbe wie bei den Platten. Aus den zahlreichen Versuchen mit den Glasplatten dürfen wir den Schluss ziehen, dass die Löslichkeit im Innern des Glases dieselbe ist, wie in den tieferen Schichten der Glasoberfläche und in der Oberfläche selbst. Weiter müssen wir aus der Tatsache, dass sich Platten und Pulver in bezug auf alle untersuchten Einflüsse, wie Dauer des Angriffs, Konzentration der Lösung, Temperatur usw. gleich verhalten, schon mit grosser Wahrscheinlichkeit schliessen, dass das Glas brauchbar ist und dass auf dasselbe Gleichung (1) angewandt werden kann. Erhärtet wurde dieser Schluss durch Versuche mit dem Glaspulver 310—441, die bei verschiedenen Temperaturen dieselbe Oberfläche lieferten (Tabelle 2).

Die Übereinstimmung der Werte in der letzten Spalte ist befriedigend, wenn man von dem Wert bei 75° absieht, wo wegen der ge-

Tabelle 2.

Temperatur in Grad	Plattenverlust bei 177·12 qcm in mg	Korrig. Verlust von 1 g Pulver in mg	Oberfläche von 1 g
90	8·35	6·10	129·4
85	6·05	4·65	135·8
80	4·55	3·30	128·5
75	3·4	2·15	112·0

ringen Löslichkeit die Versuchsfehler sehr gross sind. Die Übereinstimmung wäre sicher noch besser geworden, wenn wir mehrere Versuche bei einer und derselben Temperatur durchgeführt und durch Mittelwertbildung die Versuchsfehler eliminiert hätten. Davon wurde abgesehen, da die gefundenen Oberflächenwerte durch Adsorptionserscheinungen bestätigt werden konnten (siehe Abschnitt 12).

9. Schottsches Glas.

Die Frage, ob zwei durch dieselben Siebe definierten Glaspulver stets dieselbe Oberfläche haben, wurde im verneinenden Sinn beantwortet S. 140. Um dies noch schärfer zu erhärten, wurden ähnliche Versuche, wie oben beschrieben mit Schottschem Bleiglas 19523 durchgeführt. Es ergab sich für das Pulver 1089—1444 Maschenzahl die Oberfläche von 1 ccm bei Bleiglas zu 529, bei Fensterglas zu 592 und bei dem Pulver 1444—1936, bei Bleiglas 670 und bei Fensterglas 733 qcm.

10. Adsorption von Farbstoffen.

Nachdem die Methode zur Bestimmung der Oberfläche des Adsorbens ausgearbeitet worden war, wurde die Adsorption der Farbstoffe untersucht. Auf Grund von qualitativen Versuchen erwiesen sich nur zwei als brauchbar, nämlich Methylviolett *BB* und Diamantfuchsin. Alle übrigen untersuchten Farbstoffe wurden entweder überhaupt nicht adsorbiert oder wenn sie Indikatoren waren, änderte das sich aus dem Glase bildende $NaOH$ die Farbe.

Nach Mitteilung der Firma Merck enthält das Methylviolett im wesentlichen die Chloride des Pentamethylpararosanilins

$$[N(CH_3)_2\,C_6H_4]_2\,C(C_6H_4\,.\,NH\,.\,CH_3)\,OH$$

mit dem Molekulargewicht 393·8 und des Hexamethylpararosanilins

$$OH\,.\,C[C_6H_4\,.\,N(CH_3)_2]_3$$

mit dem Molekulargewicht 407·9. Den Rechnungen wurde das Mittel 400·85 zugrunde gelegt.

Nach der Enzyklopädie der technischen Chemie hat Diamantfuchsin die Konstitution

NH_2— =$NH.HCl$

CH_3—

C

NH_2

und das Molekulargewicht 337·6.

Die Farbstofflösungen wurden folgendermassen hergestellt. Eine abgewogene Menge Farbstoff wurde in einem bestimmten Volum gelöst; man liess diese Lösung mehrere Male absetzen, um sie von den vielleicht vorhandenen unlöslichen Bestandteilen zu befreien, pipettierte eine bestimmte Anzahl von ccm in ein vorher gewogenes Wägegläschen, dampfte ein und wog unmittelbar nach dem Erkalten.

Für die entscheidenden Versuche wurden 15 g des Glaspulvers 900—1089 oder eine entsprechende, dieselbe Oberfläche besitzende Menge eines anderen Pulvers im Erlenmeyerkölbchen abgewogen, mit 15 ccm der betreffenden Konzentrationen überschüttet, kurze Zeit geschüttelt, 5 ccm Farbstofflösung aus dem Erlenmeyerkolben entnommen und nach Verdünnen auf eine passende Konzentration mit dem Krüssschen Polarisationskolorimeter untersucht. Um den Vergleich durchzuführen, wurde der eine Messzylinder mit der Vergleichs-, der andere mit der Versuchslösung gefüllt, die so hergestellt waren, dass sie dieselbe Konzentration gehabt hätten, falls nichts adsorbiert worden wäre. Trotzdem der Reflexionsspiegel des Kolorimeters mit einer Mattscheibe belegt war, machte sich die Polarisation des Lichts, besonders bei klarem Himmel, geltend, so dass die beiden Gesichtsfelder erst durch starkes Drehen des Reflexionsspiegels sich auf gleiche Helligkeit bringen liessen, wobei die Helligkeit dann beträchtlich abnahm. Deshalb wurden die Messungen so vorgenommen, dass zuerst auf der einen Seite eine Anzahl von Ablesungen der Höhe der Vergleichslösung gemacht wurde, worauf dann der Stand der beiden Messzylinder vertauscht und auf der anderen Seite eine gleiche Anzahl von

Ablesungen vorgenommen wurde, um dann aus allen Ablesungen den Mittelwert zu ziehen. Vorversuche hatten gezeigt, dass dieser Weg zuverlässige Werte liefert.

Die Genauigkeit der Methode konnte durch drei Erscheinungen herabgesetzt werden, weshalb ihr Einfluss noch geprüft werden musste.

A. Glaspulver lässt sich trotz noch so langen Schlemmens nicht vollständig reinigen, so dass nach Zusatz von Wasser in der Flüssigkeit feine Partikel herumschwimmen. Diese verursachen eine diffuse Zerstreuung des Lichts, so dass die Möglichkeit bestand, dass die Versuchslösung konzentrierter erschien, als sie in Wirklichkeit war. Dies war, wie eingehende Versuche zeigten, nicht der Fall; trotzdem liess man das Pulver längere Zeit sich absetzen und pipettierte nur aus der oberen, möglichst klaren Lösung heraus.

B. Auf Methylviolett wirkt $NaOH$ entfärbend. Es erschien möglich, dass das sich aus dem Glase bildende $NaOH$ ebenfalls den Farbstoff entfärben würde. Diese Wirkung war aber nicht festzustellen, trotzdem die Versuche so ausgeführt wurden, dass sie möglichst stark auftreten musste.

C. Methylviolett zersetzt sich im Licht stark. Dieses Altern wurde durch Vergleich verschieden alter Vergleichslösungen festgestellt. Es kommt auch in der Adsorptionszeitkurve zum Ausdruck. Bei einer Schütteldauer von $^1/_2$ Min. betrug die scheinbar adsorbierte Menge 39·4 %, 1 Min. 40·21 %, 3 Min. 40·37 %, 10 Min. 44 %, 2 Std. 49 %, 12 Std. 53·7 %. Um diese Fehler möglichst klein zu machen, wurden alle Flaschen usw. gegen das Licht geschützt.

Über die Adsorptionsisotherme gibt Tabelle 3 Auskunft.

Tabelle 3.

Pulver 900—1089. 15 g = 2974 qcm. 15 ccm Farbstofflösung.

Farbstoff in der Lösung in 10^{-4} g	Adsorbierte %	Farbstoff adsorbiert in 10^{-4} g
111·75	5·1	5·699
55·875	9·75, 10·0	5·515
27·938	20·4, 20·1	5·658
13·969	39·4, 40·21 40·37	5·588
6·985	61·85, 62·95	4·359
3·493	75	2·620

Die Werte der Tabelle 3 entsprechen der charakteristischen Adsorptionskurve; mit steigender Konzentration steigt die adsorbierte Menge sehr stark an, um dann Sättigung zu geben. Die Reproduzier-

barkeit der adsorbierten Mengen muss als gut bezeichnet werden. Die Reversibilitätsversuche, die dem Prinzip nach so ausgeführt wurden, wie Paneth und Vorwerk sie beschreiben, lieferten: Nach der ersten Verdünnung wurde aus der Prozentkurve (siehe Tabelle 3) 67 % abgelesen, kolorimetrisch 68·6 % gefunden; falls die ganze adsorbierte Menge im Adsorbens geblieben wäre, hätten 77·2 % gefunden werden müssen. Bei anderen Verdünnungen waren die Resultate analog. Das Adsorptionsgleichgewicht stellte sich gut und sehr schnell ein.

11. Berechnung der Zahl der Molekülschichten.

Der Berechnung der Zahl der Molekülschichten wurde zugrunde gelegt:

Mittleres Molekulargewicht von Methylviolett	400·85
Spezifisches Gewicht	1·1445
Adsorbierte Menge (Mittel der Sättigungswerte)	$5{\cdot}615 \cdot 10^{-4}$ g
Loschmidtsche Zahl	$6{\cdot}09 \cdot 10^{23}$
Fläche des Glaspulvers	2974·95 qcm
Fläche des Schüttelgefässes	25 „
Also Fläche des Adsorbens	3000 „

Wie die Durchrechnung ergibt, kommt einem Methylviolettmolekül an der Oberfläche des Glases eine Fläche von $3{\cdot}52 \cdot 10^{-15}$ qcm zu, während bei Annahme eines würfelförmigen Moleküls $1/6$ seiner Oberfläche $6{\cdot}90 \cdot 10^{-15}$ qcm gross ist, so dass eine Bedeckung zu 196·65 % vorliegt, also zwei Molekülschichten vorhanden sind. Nimmt man jedoch als Form des Methylviolettmoleküls ein Parallelpiped an, dessen Grundfläche $3{\cdot}52 \cdot 10^{-15}$ qcm und dessen Höhe $6{\cdot}35 \cdot 10^{-8}$ cm ist, so würde man eine monomolekulare Schicht erhalten; die Höhe würde 2·8 mal so gross als die Grundkante sein, was bei der kettenförmigen Konstitutionsformel nicht unwahrscheinlich ist. Würde das Parallelpiped flach aufliegen, so würde man mehr Schichten als zwei erhalten.

12. Bestätigung der Oberflächengrössen der hergestellten Glaspulver.

Die Oberflächen der Glaspulver, die im vorhergehenden gefunden worden sind, lassen sich auf folgende Weise nachprüfen. Nimmt man die Oberfläche des Glaspulvers 900—1089, von dem 15 g eine Oberfläche von 2974·95 qcm haben, als richtig an, so kann man von den anderen Pulvern, deren Oberfläche man in der gleichen Weise bestimmt hat, eine Menge von der gleichen Oberfläche abwiegen, was

in der Tabelle 4 in der zweiten und dritten Kolonne angegeben ist. Stellt man nun mit diesen Pulvermengen unter gleichen Versuchsbedingungen, also mit derselben Menge Farbstofflösung einer bestimmten Konzentration, die am Kopf der Tabelle angegeben ist, bei derselben Temperatur usw. einen Adsorptionsversuch an, so muss, wenn die Oberfläche richtig bestimmt ist, sich dieselbe adsorbierte Menge wie beim Pulver 900—1089 ergeben.

Tabelle 4.

Pulvergrösse	Oberfläche von 1 g	Pulvermenge für 2974·95 qcm	Konzentration in 10^{-4} g		
			27·839 in %	13·969 in %	6·985 in %
181—310	103·1	28·925	20·3	40·4	—
310—441	129·4	22·992	19·6	40·1	—
441—529	154·4	19·265	20·0	—	—
900—1089	198·3	15	20·3	40·0	62·4
1089—1444	235·4	12·635	20·5	41·6	—
1444—1936	291·4	10·445	21·9	—	60·4
1936—3600	366·5	8·116	21·1	40·3	—
3600—4400	445·7	6·675	20·9	—	—

Durchläuft man eine Kolonne, etwa die von der Konzentration $27{\cdot}839 \cdot 10^{-4}$ g, so kann die Übereinstimmung mit dem Wert 20·3 des Pulvers 900—1089 als gut bezeichnet werden, besonders wenn man die grosse Anzahl von Manipulationen berücksichtigt, die nötig sind, um diese Zahlen zu erhalten. Die Übereinstimmung wäre noch besser gewesen, wenn anstatt des schnell alternden Methylvioletts ein einwandfreier Farbstoff benutzt worden wäre.

13. Adsorption von Diamantfuchsin.

Da der gefundene Wert der zwei Moleküllagen im Gegensatz zu dem Resultat von Paneth und Vorwerk stand, die unter der Annahme eines würfelförmigen Ponceaurotmoleküls eine Bedeckung der Oberfläche zu 31·1% festgestellt haben, wurde das Problem mit dem Farbstoff Diamantfuchsin noch einmal in Angriff genommen. Im Gegensatz zu dem Methylviolett trat ein Altern dieses Farbstoffes nicht auf. Das Gleichgewicht stellte sich augenblicklich ein, ein Beweis, dass wir es hier mit einer Adsorption zu tun haben. Die Reversibilitätsversuche zeigen das sonderbare Ergebnis, dass scheinbar mehr Farbstoff zurückging, als nach der Prozentkurve (Tabelle 5) erwartet wurde: Nach der ersten Verdünnung wurde aus der Kurve entnommen 39%, kolori-

metrisch gefunden 27% und berechnet, falls die ganze adsorbierte Menge im Adsorbens geblieben wäre 54·3%; entsprechend nach der zweiten Verdünnung 42, 26·2 und 85·5% und nach der dritten Verdünnung 45, 28·3 und 135%. Wie dies zu erklären ist, wurde nicht weiter untersucht.

Die Adsorptionsisotherme von Diamantfuchsin ist in Tabelle 5 angegeben. Die Schwankungen des Sättigungswertes in der letzten Kolonne sind durch ungünstige Lichtverhältnisse beim Kolorimetrieren veranlasst.

Tabelle 5.

Pulver 900—1089. 15 g = 2474·96 qcm. 15 ccm Farbstofflösung.

Farbstoffgehalt in 10^{-4} g	Adsorbierte %	Farbstoff adsorbiert in 10^{-4} g
94·25	6·35	5·946
47·12	11·97	5·640
31·42	16·8	5·279
23·26	25·07, 24·56	5·771
11·64	37·2, 37·27	4·334
5·82	40·44	2·353

Das spez. Gewicht war 1·2494. Führt man die Rechnung genau wie beim Methylviolett durch, so findet man, unter der Annahme, dass das Diamantfuchsinmolekül Würfelgestalt hat, dass die Oberfläche zu 198% bedeckt ist, dass somit wieder zwei Moleküllagen vorhanden sind. Dieselben Überlegungen, wie beim Methylviolett lassen sich auch hier durchführen; falls man ein Parallelepiped mit der Grundfläche $2{\cdot}94 \cdot 10^{-15}$ qcm annimmt, dessen Höhe 2·8 mal so gross wie seine Grundkante ist, würde man eine einfach molekulare Schicht haben, falls der Farbstoff mit der Grundfläche aufliegt.

Für die monomolekulare Schicht spricht neben der kettenförmigen Konstitutionsformel auch die Vermutung, dass die Adsorption bei den beiden untersuchten Farbstoffen durch das *Cl* infolge seiner Verwandtschaft zum *Na* des Glases veranlasst sein mag. Die Moleküle haften gleichsam mit einer Spitze an der Glasoberfläche an und stellen sich so ein, dass möglichst viele adsorbiert werden. Bei der von Paneth und Vorwerk untersuchten Adsorption von Ponceaurot *RR* an Bleisulfat wird die Adsorption vielleicht durch die beiden im Molekül befindlichen $NaSO_3$-Gruppen bewirkt, so dass die Moleküle mit zwei Spitzen an der Oberfläche des Adsorbens haften und flach aufliegen. So erklärt sich die geringe Adsorption von 31·1%, wie sie von Paneth und

Vorwerk gefunden worden ist. Diese Vorstellungen stehen im Einklang mit den Erscheinungen bei den Reversibilitätsversuchen. Aus der Arbeit von Paneth und Vorwerk ist ersichtlich, dass nach dem Verdünnen sich das neue Gleichgewicht langsam und nicht vollständig einstellt, was durch die doppelte Bindung erklärt werden kann. Dagegen stellt es sich beim Methylviolett infolge der einfachen Bindung schnell und fast vollständig ein, wie die Reversibilitätsversuche auf S. 145 zeigen. Näher möchten wir aber hierauf wegen des ganz hypothetischen Charakters dieser Ausführungen nicht eingehen.

14. Schluss.

Die Ergebnisse bei beiden Farbstoffen geben keine eindeutige Antwort auf die Frage nach der Zahl der Schichten. Erwähnt wurde schon, dass Paneth und Vorwerk bei der Adsorption von Ponceaurot *RR* an Bleisulfat eine Bedeckung zu 31·3%, also eine monomolekulare Schicht gefunden haben, unter der Annahme, dass die Farbstoffmoleküle Würfelgestalt haben. Langmuir hat gezeigt, dass an glatten Glas-, Glimmer- und Platinflächen sich eine monomolekulare Adsorptionsschicht bildet. Ebenso fand er bei der Ausbreitung von Ölen auf Wasser eine einzige Schicht. Dagegen stellte Euler bei der Adsorption von Elektrolyten an Metallflächen eine drei- bis vierfache Schicht fest, während Fajans und Frankenburger[1]) bei der Adsorption von Silberionen durch Bromsilber fanden, dass an jedes 4. bis 10. Bromion der Oberfläche sich ein Silberion anlagert, ohne dass ein Sättigungswert erreicht war. Indem sie ihre Versuchsergebnisse mit denen von Lottermoser und Rothe[2]), die die Adsorption von $AgNO_3$ an AgJ untersucht haben, vergleichen, sprechen sie die Erwartung aus, dass bei Sättigung jedes Bromion der Oberfläche ein Silberion adsorbieren würde. Aus der vorliegenden Untersuchung kann man jedenfalls den Schluss ziehen, dass die Zahl der adsorbierten Schichten gering ist.

Gegen die Berechnungsweise der Zahl der Schichten lassen sich Bedenken erheben. Euler z. B. führt die Rechnung durch, als ob die Ionen nicht von Wasserhüllen umgeben sind; ist dies aber der Fall, so wird die Zahl der Schichten eine grössere. Bei den Rechnungen der übrigen oben erwähnten Forscher wird das für den festen Farbstoff (also für das Kristallgitter) gefundene spez. Gewicht gleich gesetzt dem des adsorbierten, dessen Dichte wir nicht kennen. Offenbar kann

[1]) Zeitschr. f. physik. Chemie **105**, 255 (1923).
[2]) Zeitschr. f. physik. Chemie **62**, 359 (1908).

die Dichte in diesen beiden Fällen sehr verschieden sein. Haben doch schon die verschiedenen allotropen Modifikationen recht verschiedene spez. Gewichte, z. B. Diamant 3·5 und Graphit 2·25, trotz des gleichen Aggregatzustandes. Der Zustand der monomolekularen Schicht ist aber so verschieden von dem in einem Kristallgitter, dass es noch viel gewagter ist, die für den einen Zustand gefundene Dichte auf den anderen Zustand zu übertragen. Unter diesen Umständen lässt sich unseres Erachtens nach auch aus den anderen Arbeiten nur der Schluss ziehen, dass die Zahl der adsorbierten Schichten klein ist.

Da die Zahl der von uns untersuchten Glasarten nicht allzu gross ist und bei dem Schottschen Glase nur die Konstanz der Löslichkeit und der Einfluss der Zeit untersucht wurde, so kann das Gelingen dieser Arbeit auf dem glücklichen Zufall beruhen, dass wir ein passendes Glas fanden. Es gilt jetzt ein Glas ausfindig zu machen, von dem man, nachdem man einmal seine Brauchbarkeit erwiesen hat, immer wieder von vornherein sagen kann, dass es infolge seiner chemischen Zusammensetzung die Bedingungen erfüllt, welche wir oben für ein brauchbares Glas festgestellt haben. Es kommen hier nur Schottsche Gläser in Betracht; einige von der Firma Schott uns gütigst zur Verfügung gestellte Gläser werden augenblicklich untersucht.

Wie in der Einleitung erwähnt, ist es weiter unser Ziel, die Kaufmann-Regenersche Hypothese, nach welcher die Unterschreitungen des Wertes des Elektrons von adsorbierten Gasen herrühren, zu prüfen. Hierüber ist ebenfalls eine Untersuchung begonnen.

Ergebnisse.

1. Es wurde die v. Wartenberg-Wolffsche Methode zur Bestimmung der Oberfläche von Glaspulvern genau untersucht.

2. Auf Grund unserer Versuche müssen wir schliessen, dass nicht alle Gläser brauchbar sind.

3. Bei dem von uns genau untersuchten und als brauchbar befundenen Fensterglas wurde gefunden, dass die gelöste Glasmenge sowohl bei den Glasplatten als auch beim Pulver:

a) unabhängig von der Rührgeschwindigkeit ist,

b) von einer gewissen Konzentration des Lösungsmittels unabhängig von der Konzentration ist,

c) proportional mit der Zeit wächst,

d) zuerst schwach, dann aber stark mit der Temperatur wächst.

Der Lösungsvorgang geht also sowohl bei den Glasplatten, als auch bei dem Glaspulver in gleicher Weise vor sich, so dass die Formel

$$\frac{a}{O} = \frac{b}{x}$$

anwendbar ist, wo a den Gewichtsverlust der Platten und O deren Oberfläche, b den Gewichtsverlust des Pulvers und x dessen Oberfläche bedeuten.

4. Die Frage, ob zwei durch dieselben Siebe definierten Pulver desselben Glases stets dieselben Oberflächen haben, wurde im verneinenden Sinne entschieden.

5. Es ergeben sich bei der Adsorption von Methylviolett und Diamantfuchsin zwei Moleküllagen, wenn man diesen Farbstoffmolekülen Würfelgestalt zuschreibt. Es kann aber auch nur eine Moleküllage sein, falls die Farbstoffe Parallelepipeda sind und mit der kleineren Fläche aufliegen.

6. Es wird darauf hingewiesen, dass sich manche Einwände gegen die Berechnung der Anzahl der Molekülschichten erheben lassen.

Zum Schluss möchten wir den Wicking-Werken in Lengerich und der Firma Böker & Haver in Ölde (Westf.) für Überlassung von Sieben, der Firma Schott und Gen. in Jena für Glas und den Farbwerken Meister, Lucius und Brüning in Höchst und den Ludwigshafener Farbwerken für Überlassung von Farbstoffen unseren herzlichsten Dank aussprechen.

Münster i. Westf., Physikalisches Institut.
November 1923.

Bücherschau.

Molekulargrössen von Elektrolyten in nichtwässerigen Lösungsmitteln von Prof. Dr. Paul Walden. 350 Seiten. Th. Steinkopff, Dresden und Leipzig. G. 10.—.

Diese Monographie war dem Begründer der Molargewichtsbestimmung in Lösungen, Ernst Beckmann, zur Feier des 70. Geburtstages zugedacht. Die nun erst erfolgte Herausgabe bedeutet eine würdige Ehrung des Verstorbenen. Denn der unermüdlich tätige Verfasser hat hier der Wissenschaft ein Buch geschenkt, das nicht nur als Nachschlagewerk äusserst wertvoll ist, sondern auch fundamental wichtige Grundvorstellungen, die heute oft nicht genügend beachtet werden, so überzeugend darstellt, dass man von ihm eine erhebliche Wirkung im Sinne der Anerkennung dieser Vorstellungen erhoffen darf. Die moderne Atom-, Molekular- und Elektronenphysik pflegt wenig Rücksicht auf die dem Chemiker schon seit langer Zeit geläufige, nicht nur zweckmässige, sondern fast unvermeidliche Auffassung zu nehmen, dass reine und gemischte Stoffe im allgemeinen nicht aus einfachen Molekeln, sondern aus einem sehr komplizierten Gemisch von polymeren „Assoziationsprodukten" bestehen. Allerdings scheint in neuester Zeit unter dem Einfluss der Tatsachen eine Wandlung einzutreten, hat doch Bragg deutlich betont, dass Kristallelemente nicht als einfachste Molekeln aufgefasst werden dürfen, und das unlängst hier (Bd. **103**, S. 155) besprochene vortreffliche Werk von P. Pfeiffer bringt ebenfalls ein reiches Beweismaterial für die „Assoziationshypothese". Noch deutlicher sprechen die Zahlenangaben in dem vorliegenden Werke, aus dem hier nur ein Satz des Vorwortes zitiert sei: „Die Polymerie der gelösten Salzmolekeln erwies sich nicht als eine vereinzelte Erscheinung, sondern als der weitverbreitete, gleichsam normale Zustand."

C. D.

Handbuch der Physikalisch-Chemischen Technik von Prof. Dr. Kurt Arndt. Zweite vermehrte und verbesserte Auflage. 886 Seiten mit 644 Abbildungen. Ferd. Enke, Stuttgart 1923. G. 28.50.

Die vor 8 Jahren erschienene erste Auflage ist hier angezeigt worden. Der Verfasser hat jetzt durch Umarbeitung und Erweiterung das Buch wesentlich verbessert, auch eigene praktische Erfahrungen hinzugefügt. Die meisten physikalisch-chemischen Methoden erfahren eine sehr ausführliche Darstellung, die durch reichliche Literaturnachweise und sehr viele, z. T. vielleicht nicht unbedingt notwendige Figuren unterstützt wird. Leider vermisst man Abschnitte über Aufnahme von Lauephotogrammen und über radiochemische Verfahren, die heutzutage in einem Werke dieser Art nicht fehlen dürfen.

F. Weigert.

Die Dekadenz der Arbeit von The Svedberg, nach der zweiten Auflage aus dem Schwedischen übersetzt von Dr. B. Finkelstein. Akademische Verlagsgesellschaft m. b. H., Leipzig.

Der Titel des 160 Seiten starken Buches ist etwas irreführend; es ist — wie man das hier und da an einer Sammlung Novellen oder Sherlock Holmes Geschichten trifft — dem ganzen Buch der Titel des ersten Kapitels vorgesetzt, und dieser Titel, der in der uns geläufigen Ausdrucksweise „die Vernutzung der freien Energie oder die Zunahme der Entropie“ lauten würde, hat einen etwas romanhaft spannenden Klang. Aber er verspricht nicht zuviel. Der Verfasser bringt eine Reihe kurzer Aufsätze, in denen er in populärer Sprache einzelne Kapitel unserer Wissenschaft schildert, die ihn selbst besonders interessierten oder an denen er selbst mitgearbeitet hat. „Die Dekadenz der Arbeit“; Die Kälte; Moleküle und Atome; Berzelius' Grundstoffe und die Radioelemente; moderne Transformationsversuche; Zeit, Raum und Bewegung; Kristallinische Flüssigkeiten und flüssige Kristalle; Die Kolloide; Lichtreaktionen — das sind die Gegenstände, die uns teils unter starker Betonung ihrer geschichtlichen Entwicklung, teils unter ausschliesslicher Darlegung des heutigen Standes, manche unter Mitteilung vieler Einzelheiten, manche unter Beschränkung auf die wichtigsten Grundzüge vorgeführt worden, alle aber in einer ausserordentlich flüssigen gemeinverständlichen Darstellung, die zweifellos nicht nur für den Fernerstehenden ein klares Bild der geschilderten Wissensgebiete vermittelt, sondern auch für den Fachmann eine genussreiche und höchst anregende Lektüre darstellt.

Wir dürfen dem Übersetzer und dem Verleger dankbar sein, dass sie uns dies Werkchen unseres geistreichen schwedischen Kollegen zugänglich gemacht haben.

Bodenstein.

Die Elektronentheorie der Metalle mit besonderer Berücksichtigung der Theorie von Bohr und der galvanomagnetischen und thermomagnetischen Erscheinungen von Paul Suter. Akadem. Buchhandlung Paul Haupt, Bern 1920.

Die Elektrizität in Metallen von K. Siebel. Sammlung Vieweg, Band 62. Friedr. Vieweg & Sohn, Braunschweig 1922.

Beide Werke sind aus dem Bedürfnis heraus entstanden, bei der schlechterdings nicht zu leugnenden Unklarheit und Verwirrung, welche auf dem Gebiet der rein elektrischen, thermoelektrischen und elektro- und thermomagnetischen Erscheinungen in Metallen herrscht, wenigstens eine klare Übersicht über alle Fragen als Grundlage für neue Forschungen zu haben. Vor allem Siebels Darstellung ist in ihrer klaren anspruchslosen Darstellung hierzu sehr geeignet. Etwas umfangreicher und auf theoretische (und auch mathematische) Einzelheiten mehr eingehend bietet Suters Abhandlung eine schöne Ergänzung, zumal sie ein umfassendes Referat der Bohrschen (dänisch erschienenen) Dissertation aus dem Jahre 1911 enthält. Die Siebelsche Bearbeitung soll besonders dem physikalischen Chemiker und Metallographen angelegentlich empfohlen sein!

Walther Gerlach, Frankfurt a. M.
